DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

ERSTER BAND

DIE ROHMATERIALIEN

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

DIE CHEMIE

DES

STEINKOHLENTHEERS

MIT

BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG

DER

KÜNSTLICHEN ORGANISCHEN FARBSTOFFE

VON

DR. GUSTAV SCHULTZ

PROFESSOR DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

DRITTE VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

ERSTER BAND

DIE ROHMATERIALIEN

MIT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1900

HERRN

GEH. RATH PROF. Dr. SÄMISCH

IN BONN

IN DANKBARER VEREHRUNG

ZUGEEIGNET

VOM

VERFASSER.

VORREDE ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Die vorliegende neue Auflage ist eine vollständige Umarbeitung der früheren. Dieses wurde einerseits durch die grossen Fortschritte bedingt, welche die Chemie des Steinkohlentheers und namentlich die Industrie der künstlichen Farbstoffe seitdem gemacht haben, als auch durch das Erscheinen einer grösseren Anzahl von Werken auf demselben Gebiete. Seitdem das Handbuch der organischen Chemie von Beilstein, die Patente über Theerfarbenfabrikation von P. Friedländer, das ausführliche Werk von Heumann über Anilinfarben, die Tabellen von Thoms über Arzneimittel der organischen Chemie und von Taeuber und Normann über Derivate des Naphtalins und ähnliche Werke in den Händen der Interessenten sind, kann ich mich wesentlich kürzer fassen. Ich habe daher in der neuen Auflage theoretische Betrachtungen und den Abdruck von Patenten nur da herangezogen, wo es mir unbedingt nöthig schien.

Ich hoffe, dass mein Werk auch in der neuen Gestalt sich seine alten Freunde bewahren wird.

München, im December 1899.

Dr. Gustav Schultz.

INHALT DES ERSTEN BANDES.

Einleitung.

Von allen Abfallstoffen der chemischen Grossindustrie ist der Steinkohlentheer der technisch wichtigste und wissenschaftlich interessanteste. Diese schwarze, ölige Substanz, welche bei der Leuchtgasfabrikation und Kokerei durch trockene Destillation der Steinkohle als Nebenproduct erhalten wird, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von zahlreichen theils verwandten, theils sehr von einander verschiedenen chemischen Verbindungen.

Obwohl bereits roher Steinkohlentheer technische Verwendung findet, so tritt sein Werth doch erst dann recht hervor, wenn man aus ihm durch Destillation und chemische Reinigungsverfahren einige besonders technisch wichtige Bestandtheile ausscheidet und diese entweder direct oder nach weiterer Verarbeitung benutzt.

Die hauptsächlichste Verwendung erfahren die dazu brauchbaren Bestandtheile des Steinkohlentheers in der Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe, welche ihre organischen Ausgangsmaterialien fast ausschliesslich aus dem Steinkohlentheer bezieht. Da diese Industrie jetzt einen sehr grossen Aufschwung genommen hat, so kann die Thatsache nicht überraschen, dass der grösste Theil des auf der Erde gewonnenen Steinkohlentheers lediglich zu dem Zwecke verarbeitet wird, um den gegen 70 Fabriken künstlicher organischer Farbstoffe das nothwendige Ausgangsmaterial zu liefern. Auch für medicinische und photographische Zwecke werden Bestandtheile des Steinkohlentheers in nicht unwesentlicher Menge verwendet.

Alle zur Fabrikation der organischen Farbstoffe, der medicinischen und photographischen Präparate dem Steinkohlentheer entzogenen Substanzen gehören der aromatischen Reihe an. Da der Steinkohlentheer an derartigen Verbindungen nicht allein verhältnissmässig reich ist, sondern auch deren Hauptrepräsentanten enthält, so ist er nicht allein für die erwähnten Zwecke, sondern auch für fast alle bis jetzt bekannten aromatischen Verbindungen das Ausgangsmaterial. Die Chemie des Steinkohlentheers ist daher im Wesentlichen eigentlich nichts anderes, als die Chemie der

aromatischen Substanzen. Das vorliegende Buch hat jedoch nicht die Aufgabe, sich mit allen bis jetzt bekannt gewordenen und mehr oder weniger eingehend studirten Verbindungen der aromatischen Reihe zu beschäftigen, sondern nur mit denjenigen aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Substanzen, welche in technischer Beziehung Bedeutung erhalten haben. Da nun unter diesen die künstlichen organischen Farbstoffe die wichtigsten Erzeugnisse des Steinkohlentheers sind, so haben dieselben in diesem Buche nicht allein eine besondere Berücksichtigung gefunden, sondern auch auf die Eintheilung desselben einen wesentlichen Einfluss ausgeübt. Mit Rücksicht auf sie ist nämlich das Werk in zwei Abschnitte zerlegt, von welchen der eine die Rohmaterialien für jene Farbstoffe, der zweite die Farbstoffe selbst behandelt.

Erster Theil.

Die Rohmaterialien.

Geschichte des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer wird nicht um seiner selbst willen dargestellt, sondern stets als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation oder der Koksbereitung gewonnen. Seine Geschichte ist daher aufs Engste mit der Geschichte dieser beiden Industriezweige verbunden.

Einer der Ersten, welcher das Auftreten von Theer beim Erhitzen der Steinkohle beobachtete und beschrieb, war der im 17. Jahrhundert lebende deutsche Chemiker Johann Joachim Becher[1]. Als nun im folgenden Jahrhundert die Anwendung von Koks aus Steinkohle an Stelle der immer theurer werdenden Holzkohle zuerst in England und später auf dem Continente aufkam, scheint man den Steinkohlentheer bereits eine Zeit lang technisch gewonnen zu haben.

Als die Koksbereitung aber allgemeiner wurde, grössere Dimensionen annahm und rationeller betrieben wurde, versuchte man die Gewinnung dieses Nebenproductes möglichst zu vermeiden, da man mit demselben nicht viel anzufangen wusste, und sogar annahm, dass Koks nicht dicht genug für metallurgische Zwecke ausfällt, wenn die Theerdämpfe condensirt werden. Man construirte daher Koksöfen, bei welchen die entweichenden brennbaren Gase und Theerdämpfe verbrannt werden und auf diese Weise zur Heizung der Oefen bei der Darstellung von neuem Koks beitragen.

Derartige Koksöfen, bei denen der erhaltene Theer durch Verbrennung verloren geht, werden auch heute noch meistens verwendet.

Als ein unvermeidliches Nebenproduct wurde der Steinkohlentheer dagegen bei der Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen erhalten. Die Geschichte seiner technischen Verwendung datirt daher erst von der Einführung der Leuchtgasfabrikation.

Die Idee, das bei der trockenen Destillation von Steinkohlen entweichende brennbare Gas zur Beleuchtung zu benutzen, wurde

[1] Vergl. dessen Närrische Weisheit (Frankfurt 1682), Nr. 36, betitelt: **D. Becher's Invention von Feuer, Kohlen und Theer.**

gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von dem Engländer Murdoch gefasst. Derselbe beleuchtete mit diesem Gase zuerst (1792) sein Haus zu Redruth in Cornwall, später (1798) die grosse Maschinenfabrik von Boulton und Watt, deren Ingenieur er war, und zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts (1802 bis 1805) die umfangreiche Spinnerei von Philipp Lee in Manchester.

Während er und seine Anhänger, namentlich sein um die Gasindustrie hochverdienter Schüler Clegg (vergl. Fig. 1) es sich nur angelegen sein liessen, das Steinkohlengas zur Beleuchtung einzelner Etablissements einzuführen, wusste der deutsche Hofrath Winzler, welcher sich in England Winsor nannte, das grosse englische Publicum für die Leuchtgasfabrikation zu interessiren und für die Beleuchtung der Strassen mit Gas empfänglich zu machen. Er gründete Gasgesellschaften und erreichte durch seine rastlose Thätigkeit, dass in London 1813 die Westminsterbrücke und 1814 das Kirchspiel St. Margareth mit Gas beleuchtet wurden. Von dieser Zeit datirt die öffentliche Beleuchtung der Städte mit Steinkohlengas. Ein Jahr später führte Winzler die öffentliche Gasbeleuchtung in Paris ein. In Deutschland hatten zwar bereits 1816 Lampadius in Freiberg und 1819 Blochmann in Dresden kleine Gasanstalten gebaut; die Beleuchtung der Städte in Deutschland durch Gas nahm aber erst 1826 ihren Anfang, in welchem Jahre in Berlin und Hannover durch die Londoner Imperial-Continental-Gasassociation Gasanstalten errichtet wurden.

Heute bestehen in Deutschland ca. 500 öffentliche Gasanstalten, welche jährlich gegen 2 Mill. Tonnen Steinkohlen destilliren. Weit grossartiger wird die Leuchtgasfabrikation in England betrieben. London allein verbraucht so viel Leuchtgas wie ganz Deutschland zusammen.

Mit der von Jahr zu Jahr wachsenden Leuchtgasindustrie stieg natürlich auch die Menge der dabei unvermeidlich entstehenden Nebenproducte: Koks, Ammoniakwasser und Theer, und musste man ernstlich bemüht sein, diese nicht unverwerthet verloren gehen zu lassen. Für den Koks und das Ammoniakwasser verursachte dieses niemals Schwierigkeiten, da man den ersteren zur Heizung der Retorten und Zimmeröfen, das Ammoniakwasser zur Gewinnung von Salmiakgeist und Ammoniaksalzen gut selbst verwenden oder leicht verkaufen konnte. Der Steinkohlentheer wurde jedoch mit dem steigenden Betriebe ein immer lästigerer Gast. Zum Heizen der Retorten erwies er sich anfangs als ungeeignet, indem man erst später die hierbei auftretenden Uebelstände überwinden lernte. Als Anstrich konnte er mit Erfolg nur bei Mauerwerk Verwendung finden, da er sich für Holz wegen seines Naphtalingehaltes und der

Fig. 1.

Gasanstalt aus dem Anfange dieses Jahrhunderts; erbaut von Samuel Clegg. — *A A* Gasretorten aus Eisen mit den Ableitungsröhren *B B*. — *C* Condensator. — *D E* Kühlrohr, führt den Theer nach dem Theerbehalter, während das Gas durch das Rohr *F* in den aus *L* gespeisten nassen Kalkreiniger und von dort durch *G H I* in den Gasbehalter gelangt. Letzterer ist an den Ketten *Q Q* aufgehangt; sein Gehalt an Gas wird durch den Zeiger auf der Scheibe *R* angegeben. — *N N* und *O* Zu- und Abflussröhren für das Kühlwasser. — *K* Rohr aus dem Gasometer nach dem Hauptrohre. — *T* Retortendeckel. — *U* Riegel.

deshalb später auftretenden Sprünge als unbrauchbar, bisweilen sogar als schädlich erwies und von dem geeigneteren Holztheer übertroffen wurde. Grössere Mengen von Steinkohlentheer dienten in Deutschland später zur Herstellung von Dachpappe und zur Russfabrikation. Schon im Jahre 1815, gleich nach der Einführung der Leuchtgasfabrikation, hatte Accum, der Verfasser der ersten grösseren Schrift[1]) über Steinkohlengasbereitung, vorgeschlagen, den Theer zu destilliren, um einen Theil der Destillate zur Bereitung von Firnissen zu verwenden. Auch errichteten bereits 1822 Longstaffe und Dalston die erste Theerdestillerie bei Leigh. Man begann auch damals schon die aus dem Theer herausdestillirten Karbolöle zum Imprägniren von Bauholz (Bethell 1838) und die niedrig siedenden Oele als Fleckwasser (Brönner 1846) und für Mirbanöl (Nitrobenzol), welches zum Parfümiren von Seifen diente, zu verwenden. Jedoch konnte von einer eigentlichen Theerindustrie noch nicht die Rede sein; trotz der damals schon vielseitigen Anwendung blieb der Steinkohlentheer ein sehr lästiges Nebenproduct der Leuchtgasbereitung, so dass die Gasanstalten froh waren, den Theer, der ihre Cisternen nutzlos füllte, überhaupt los zu werden.

Diese Verhältnisse erfuhren jedoch 1856 mit der Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffs, des Mauveïns, durch W. H. Perkin eine vollständige Aenderung. Der Steinkohlentheer, welcher das Ausgangsmaterial für diesen Farbstoff, das rohe Anilin, lieferte, wurde auf einmal ein geschätzter Artikel, dessen Preis auf das Zehnfache stieg. In Folge dessen begann man denselben in grossem Maassstabe zu destilliren[2]), die einzelnen Destillate sorgfältiger zu trennen und in reinem Zustande in den Handel zu bringen. Hierdurch wurde es auch der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht, die Bestandtheile des Steinkohlentheers einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und vor Allem die Classe der sogenannten aromatischen Verbindungen, für welche durch die bahnbrechenden Arbeiten von Mansfield, A. W. Hofmann, Kekulé, Fittig, Beilstein u. A. ein reges Interesse wachgerufen worden war, genauer zu studiren. Der Fleiss, mit welchem man sich diesem Studium hingab, trug sowohl für die Wissenschaft als auch für die Technik die reichsten Früchte, was am besten durch das schnelle Aufblühen der Farbenindustrie bewiesen ist.

Der Steinkohlentheer wurde zur Gewinnung des für die Anilinbereitung erforderlichen Rohbenzols (Benzol, Toluol, Xylol), des

[1]) Praktische Abhandlung über die Gaserleuchtung etc., London 1815; aus dem Englischen verdeutscht von C. G. Flittner. — [2]) Rutgers errichtete 18[illegible] in Erkner bei Berlin eine grössere Theerdestillerie.

für einige Naphtalinfarben nothwendigen Naphtalins, des Phenols und des Kresols anfangs nur bis auf weiches Pech destillirt. Seit der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Graebe und Liebermann (1868) gewinnt man auch die hochsiedenden Antheile des Theers, um daraus Anthracen darzustellen. Später sind von anderen Bestandtheilen des Theers für die Technik noch Chinolin, Carbazol und Phenanthren hinzugetreten.

Bei dem grossen Werthe, welchen der Steinkohlentheer dadurch erlangt hat, dass er das Ausgangsmaterial für die künstlichen Farbstoffe bildet, kann es nicht auffallend erscheinen, dass man neuerdings diesen früher nur als Nebenproduct bei der Gasbereitung erhaltenen Stoff auch bei der Koksdarstellung aufzufangen beginnt. Dieses Verfahren, welches sich immer mehr und mehr Eingang verschafft, ist um so wichtiger, als die Koksindustrie dreimal so viel Steinkohlen verbraucht als die Gasindustrie. Dank den Bemühungen von A. Hüssener, C. Otto, F. W. Lürmann, Simon, G. Hoffmann, Friedländer u. A. hat die Koksbereitung mit Gewinnung der Nebenproducte Theer und Ammoniak bereits bedeutende Erfolge zu verzeichnen.

Der Umfang, welchen die Theerindustrie angenommen hat, geht aus den Mengen von Steinkohlentheer hervor, welche jährlich gewonnen und grösstentheils zum Zwecke der Darstellung von künstlichen Farbstoffen, Leuchtölen, Carbolsäure etc. destillirt werden.

Davon kommen auf:

England	ca. 660 000 t
Deutschland [1])	„ 160 000 t
Frankreich	„ 80 000 t
Belgien.	„ 50 000 t
Holland	„ 30 000 t
Amerika	„ 120 000 t
	1 100 000 t

Bildung des Steinkohlentheers.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse lässt sich zwar noch keine vollständige Theorie der Theerbildung geben; es scheint jedoch nicht uninteressant, einige Beobachtungen und Ansichten, welche sich auf die Bildung des Theers und einzelner Bestandtheile desselben beziehen, zusammenzustellen.

Der Steinkohlentheer wird bei der Leuchtgasfabrikation und Koksbereitung durch Erhitzen von Steinkohlen in geschlossenen

[1]) 100 000 t Gastheer und 60 000 t Kokstheer.

Apparaten (Retorten, Oefen) durch einen Process dargestellt, welchen wir als trockene Destillation bezeichnen. Organische Körper verhalten sich, wenn sie unter gewöhnlichen Umständen destillirt werden, bekanntlich ungleich. Während Substanzen von einfacher Constitution, wie Alkohol, Aether, Chloroform oder Kohlenwasserstoffe, unzersetzt flüchtig sind, erleiden diejenigen, welche eine complicirte Zusammensetzung haben, wie z. B. Weinsäure oder Holzfaser, oder welche aus einem Gemenge von derartigen organischen mit anorganischen Materien bestehen (Steinkohle, Holz, Knochen, Braunkohle), eine tiefgreifende Umwandlung. Dieselbe besteht darin, dass diese complicirt zusammengesetzten Verbindungen in einfachere gespalten werden, welche jedoch im Entstehungszustande sich theilweise wieder zu anderen von den Ausgangsmaterialien verschiedenen complicirten Substanzen vereinigen. Bei derartigen Destillationsprocessen erhält man gewöhnlich vier Arten von Producten, welche man nach ihrer Herkunft, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Verwendung öfters besonders benennt, nämlich: 1) ein nicht condensirbares Gas, dann condensirbare Dämpfe, die sich in den meisten Fällen in 2) eine wässerige und 3) eine ölige Schicht sondern, und endlich 4) einen kohligen Destillationsrückstand. Das aus den Steinkohlen oder ähnlichen Materialien erhaltene gasförmige Product führt seiner Bestimmung gemäss im Allgemeinen den Namen Leuchtgas, das wässerige Destillat wird, wenn aus Steinkohlen gewonnen, als Gaswasser oder, weil es viel Ammoniaksalze gelöst enthält, als Ammoniakwasser bezeichnet. Die öligen Destillate der Knochen werden Thieröle genannt, die entsprechenden Producte, welche aus dem Holz, der Braunkohle oder Steinkohle erhalten werden, und welche durch Kohlenflugstaub braun oder schwarz gefärbt sind, werden als Theere bezeichnet. Holzkohle, Thierkohle, Grude und Koks sind die Destillationsrückstände des Holzes, der Knochen, der Braunkohle (Schweelkohle) und der Steinkohle.

Die Zusammensetzung dieser vier Arten von Producten hängt sowohl von dem Ausgangsmaterial als auch von der Destillationsmethode ab.

Einfluss des Ausgangsmaterials. Aus dem an Sauerstoff und Wasserstoff reichen Holz entstehen zunächst durch eine Art intramolecularer Verbrennung reichlich Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, dann aber auch wasserstoff- und sauerstoffreiche organische Destillationsproducte, wie Methylalkohol, Aether, Essigsäure und Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Torf und Braunkohle (Schweelkohle), welche bereits durch einen der trockenen Destillation ähnlichen Verkohlungsprocess aus Holzfasern entstanden sind und weniger Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, liefern

geringere Mengen an Essigsäure und anderen sauerstoffreichen Producten. An Stelle des Methylalkohols treten Methylverbindungen der Phenole, an Stelle niedrig siedender, flüssiger Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe tritt das hochsiedende, feste Paraffin in den Vordergrund.

Aus der durch eine noch weitere Verkohlung entstandenen Steinkohle, welche wahrscheinlich Reste von Baumharzen und daher bereits aromatische Verbindungen enthält, entstehen bei der trockenen Destillation im Wesentlichen Körper der kohlenstoffreichen aromatischen Reihe.

Einfluss der Destillationsmethode. Die Bildung der durch trockene Destillation entstehenden Substanzen ist jedoch auch von der Destillationsmethode, d. h. besonders von der Temperatur, der Zeitdauer der Destillation, der Chargengrösse und dem in den Apparaten (Retorten, Oefen) herrschenden Druck abhängig.

Wirkung der Temperatur. Um beurtheilen zu können, welche Wirkung die Temperatur bei der Theerbildung hat, ist es nöthig, von einigen Versuchen Kenntniss zu nehmen, welche über das Verhalten einiger organischer Körper bei starker Hitze angestellt worden sind. Zu diesem Zwecke hat man dieselben in Dampfform durch glühende Röhren von Glas, Porcellan oder am besten von Metall geleitet.

Zur Ausführung derartiger Versuche eignet sich der in Fig. 2 (a. f. S.) abgebildete Apparat [1]), dessen Erklärung im Einzelnen nicht nöthig sein dürfte. Das zum Glühen erhitzte Rohr, welches man, um Verstopfungen möglichst zu vermeiden, besser nicht — wie man vorgeschlagen — mit Thonscherben, Metalloxyden, Knochenkohle, platinirtem Asbest etc. anfüllt, sondern leer lässt, ist aus Eisen. Statt des Tropftrichters kann man sich auch einer sich selbst regulirenden Tropfvorrichtung mit Heber bedienen. Durch festbleibende Stellung der Gashähne des Verbrennungsofens lässt sich die Temperatur bei unterbrochenen oder vergleichenden Versuchen ziemlich genau einhalten.

Schon Priestley und Vauquelin, Saussure und Thénard hatten bemerkt, dass Alkohol durch starke Hitze in einen krystallinischen Körper übergeht; Reichenbach erklärte denselben für Naphtalin. Ferner beobachtete Magnus, dass Aethylen bei Dunkelrothgluth sich in Kohle und einen naphtalinhaltigen Theer verwandelt. Später fand Berthelot, dass aus Alkohol neben Naphtalin auch Benzol, Phenol, Essigsäure und Aldehyd gebildet werden. Bei der Zer-

---

[1]) G. Schultz, Ber. (1876) **9**, 547; vergl. Döbner, Ann. **172**, 109; Lüddens, Ber. (1875) **8**, 871.

Fig. 2.

Apparat zur Zersetzung organischer Dämpfe durch starke Hitze.

setzung der Essigsäure erhielt er Naphtalin, Benzol, Phenol und Aceton. Für die Theorie der Theerbildung sind ferner diejenigen Versuche, welche mit einzelnen Kohlenwasserstoffen und Gemischen derselben unter sich und mit anderen Körpern angestellt wurden, von Wichtigkeit. Leider entbehren die meisten dieser Versuche, wie hier bemerkt werden soll, der genügenden wissenschaftlichen Genauigkeit, sind daher unzuverlässig und der Nachprüfung bedürftig. Vielfach ist kein reines Ausgangsmaterial genommen worden, meistens fehlen Angaben über Ausbeute, Temperatur und Zeitdauer, so dass aus den bisherigen Beobachtungen noch nicht viele Schlüsse zu ziehen sind. Immerhin mögen die vorliegenden Resultate hier zusammengestellt sein.

Berthelot[1]) erhielt beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Porcellanröhre Diphenyl, Chrysen (?), Benzerythren und das bei der Destillation des Reactionsproductes im Rückstande bleibende Bitumen. Die entweichenden Gase enthielten Wasserstoff, Benzoldampf, Schwefelwasserstoff (von Thiophen herrührend) und Spuren von Acetylen. Styrol lieferte Naphtalin und Acetylen, Diphenyl gab Benzol und Chrysen (?). Aus Acetylen entstanden Styrol, Metastyrol, Naphtalin, Methan u. a.; aus Aethylen oder Methan bildeten sich Benzol, Styrol und Naphtalin; aus Aethan Aethylen. Ein Gemenge von Benzol und Aethylen gab nach Berthelot u. A. Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten und Anthracen; aus Styrol und Aethylen entstanden Benzol und Naphtalin; aus Benzol und Styrol Anthracen. Benzol, mit Methan durchgeleitet, lieferte kein Toluol. Toluol gab Benzol, Naphtalinhydrür, Naphtalin, Dibenzyl, Ditolyl (?), Anthracen, Chrysen, Benzerythren und Wasserstoff. Xylol lieferte Benzol, Toluol (Hauptproduct), Styrol (?), Naphtalin und Anthracen. — Steinkohlencumol gab Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Naphtalin, Naphtalinhydrür, Anthracen, Chrysen und Aethylen. — Reten, mit Wasserstoff gemischt, gab Fluoren (?) und Anthracen.

G. Schultz[2]) fand, dass beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren neben dem von Berthelot dabei erhaltenen Diphenyl, ferner neben Wasserstoff, Acetylen und dem vom Thiophen herrührenden Schwefelwasserstoff noch folgende Substanzen sich bildeten: Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol, Triphenylen (Schmelzp. 196°) und Picen [= Benzerythren = Parachrysen (?)] vom Schmelzp. 307 bis 308°; ausserdem hochsiedende Oele (von Toluol herrührend?).

---

[1]) Ann. chim. (1866) [4] **9**, 453; Compt. rend. (1866) **62**, 905, 947; **63**, 788, 834; Ann. (1866) **139**, 272; (1867) **142**, 251; ferner Ann. chim. (1867) [4] **12**, 1 ff.; (1869) [4] **16**, 143 ff. — [2]) Ann. (1874) **174**, 201 ff.; (1880) **203**, 118; Ber. (1872) **5**, 682; (1873) **6**, 415; (1876) **9**, 547; (1878) **11**, 95.

C. Graebe[1]) erhielt aus Toluol neben Benzol, Anthracen und hochsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen [Ditolyl (?)] noch Diphenyl und Phenanthren, jedoch kein Naphtalin.

Aus Terpentinöl erhielt G. Schultz[2]) Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylanthracen. In ähnlicher Weise verläuft nach Letny[3]), Lissenko[4]), C. Liebermann und Burg[5]), Salzmann und Wichelhaus[6]) und Atterberg[7]) die Zersetzung von Bakuöl, Braunkohlentheeröl etc. Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass hohe Temperatur organische Substanzen, welche unter gewöhnlichen Umständen unzersetzt flüchtig sind, wie Alkohol, Essigsäure und selbst Kohlenwasserstoffe, in eingreifender Weise verändert, indem sie dieselben einerseits in einfachere organische Körper, theilweise sogar bis zu Wasserstoff und Kohle spaltet, andererseits aus den Bruchstücken complicirtere Substanzen[8]) aufbaut. Da nun als Endproduct die gegen Hitze am beständigsten Kohlenwasserstoffe: Grubengas, Aethylen, Acetylen und eine Anzahl Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, besonders Benzol und dessen Homologe, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen entstehen, so treten diese Verbindungen überhaupt da auf, wo organische Körper einer starken Hitze ausgesetzt werden, gleichgültig, welches Ausgangsmaterial zur Verwendung kam. Sie sind daher in sämmtlichen Gasen und Theeren, welche durch trockene Destillation organischer Stoffe entstehen, vorhanden. Je stärker die Hitze, bei welcher der Theer sich bildet, um so mehr wird von diesen beständigen Verbindungen entstehen. Daher enthält der Steinkohlentheer davon reichlichere Mengen als der Holztheer und der Braunkohlentheer, weil zur Zersetzung der Steinkohle eine höhere Temperatur als zur trockenen Destillation von Holz und zum Verschweelen der Braunkohle nöthig ist. Ausserdem kommen die Destillate der Steinkohle mit glühenden Retorten- und Ofenwänden in Berührung und erfahren, wie die Abscheidung von Retortengraphit beweist, von Neuem Zersetzung. Dagegen ist die Temperatur der Dämpfe des Holzdestillates wegen des vorhandenen Wasserdampfes und der Dämpfe von Methylalkohol, Aceton und Essigsäure verhältnissmässig niedrig.

---

[1]) Ber. (1874) 7, 49; vergl. Ferko, Ber. 20, 660; Carnelley, Ber. (1880) 13, 2425; Lorenz, Ber. (1874) 7, 1096. — [2]) Ber. (1876) 9, 548. — [3]) Ber. (1877) 10, 412; Dingl. (1878) 229, 353. — [4]) Ber. (1878) 11, 342. — [5]) Ber. (1878) 11, 723. — [6]) Ber. (1878) 11, 802. — [7]) Ber. (1878) 11, 1222. — [8]) Vergl. O. Jacobsen, Ber. (1877) 10, 853; R. Anschütz, Ber (1878) 11, 1215; K. E. Schulze, Ann. (1885) 227, 143; F. Haber, Ber (1896) 29, 2691; vergl. auch dessen Habilitationsschrift, München 1896; Fr. Heusler, Ber. (1897) 30, 2743; G. Krämer, Ber. (1890) 23, 84, 3169, 3269, 3276.

Ausser der Temperatur spielen noch die Zeitdauer, das Material der Retorten (Thon oder Eisen) und der in den Destillirapparaten herrschende Druck bei der trockenen Destillation organischer Substanzen eine sehr wichtige Rolle und üben auf die Zusammensetzung der Theere einen wesentlichen Einfluss aus.

Es ergiebt sich von selbst, dass die Zersetzung um so tiefgreifender vor sich gehen wird, je länger die organischen Stoffe der Hitze ausgesetzt werden und je stärker die Hitze und der Druck ist, unter dem diese Zersetzung geschieht.

Die Dauer einer Destillation pflegt bei der Gasbereitung kaum fünf Stunden zu überschreiten, da über diese Zeit hinaus nur Gas von geringerer Leuchtkraft erzeugt werden kann.

Bei kürzerer Destillationszeit und Aufhebung des in den Retorten herrschenden Druckes durch Exhaustoren erfahren auch die Theerbestandtheile durch die heissen Retortenwände einen geringeren Grad von Zersetzung. Andererseits ist der Theer der mit Exhaustoren arbeitenden Gasfabriken dickflüssiger, weil er mehr von dem Kohlenflugstaube enthält.

Diese verschiedenen Fabrikationsbedingungen sind übrigens theilweise von einander abhängig; die Temperatur also z. B. von der Art der Kohlen, der Chargengrösse und dem Retortenmaterial. Was letzteres anbetrifft, so erfordern thönerne Retorten eine höhere Hitze als eiserne.

Darstellung des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer wird bei der Herstellung von Leuchtgas oder Koks aus Steinkohle als Nebenproduct erhalten und sammelt sich bei diesen beiden Industrien in den Condensationsvorrichtungen (Hydraulik, Condensator und Scrubber) an.

Von 100 Thln. Theer aus englischer Kohle fanden sich z. B.:

66,1 Proc. in der Hydraulik,
11,8 „ in dem Condensator,
26,6 „ in dem Scrubber.

Die Ausbeute an Theer beträgt bei der Leuchtgasfabrikation im Durchschnitt 4,7 Proc. von der Kohle, bei der Koksbereitung schwankt sie zwischen 2 bis 6 Proc., je nach Kohle und Ofenconstruction.

Eigenschaften des Steinkohlentheers.

Der bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung als Nebenproduct gewonnene Steinkohlentheer bildet eine schwarze, ölige

Masse, welche ihre Farbe den aus den Retorten, resp. Oefen mitgerissenen Kohlentheilchen verdankt. Er besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen, enthält ausserdem aber noch andere neutrale, ferner saure und basische Körper. Das Verhältniss der in ihm vorkommenden Substanzen ist kein constantes, sondern von der Kohlensorte und der Destillationsmethode abhängig.

Im Allgemeinen kann man darüber Folgendes sagen. Von den deutschen Gaskohlen geben die oberschlesischen den besten Gastheer, die westfälischen nur einen geringwerthigen. Der Theer der englischen Newcastlekohlen ist reich an Naphtalin und Anthracen, der der Wigankohlen reich an Benzol und Phenol. Ausserdem muss noch erwähnt werden, dass das Leuchtgas heute öfters nicht aus einer Sorte Steinkohle allein dargestellt wird, sondern dass man mehrere Sorten Steinkohlen mischt oder den zu vergasenden Kohlen Zusätze von Braunkohle, Braunkohlentheer, Petroleumrückständen, Bogheadkohle etc. giebt, durch deren Zersetzung zwar das Leuchtgas, aber nicht immer der Theer an Werth gewinnt.

Ferner unterscheiden sich Kokstheer und Gastheer wesentlich von einander. Einmal ist die zur Verkokung benutzte Kohle (Schmelzkohle) jünger als die Gaskohle und liefert daher kohlenstoffärmere Destillationsproducte. Dann geschieht die Umwandlung der Kohle bei der Leuchtgasfabrikation bei weit höherer Temperatur als bei der Koksbereitung.

Aus allen diesen Gründen ist das specifische Gewicht des Steinkohlentheers ein schwankendes und kann 1,1 bis 1,3 betragen. 1 cbm Theer (Handelswaare) wiegt im Durchschnitt ca. 1150 kg, ein Petroleumfass Theer brutto 213 bis 236 kg, netto 180 bis 200 kg. Der Kokstheer ist specifisch leichter als der Gastheer. Der Werth des Steinkohlentheers wird durch eine Probedestillation festgestellt.

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Die Bestandtheile des Steinkohlentheers sind theils gasförmig (d. h. in dem Theer gelöstes Leuchtgas), theils Flüssigkeiten, theils feste Körper.

Diejenigen Substanzen, welche in den Steinkohlentheeren nachgewiesen wurden, sind in den folgenden Tabellen[1]) aufgeführt. Sie sind mit Rücksicht auf die Verarbeitung des Steinkohlentheers durch

[1]) Diese bereits in den früheren Auflagen enthaltenen Tabellen sind durch neuere Angaben nach Dammers' Handbuch der chemischen Technologie 4, 4[illegible] ff. ergänzt.

Destillation und die Reinigung der Destillate in neutrale, saure, d. h. in Alkalien lösliche, und basische, d. h. in Säuren lösliche Körper eingetheilt, und ausserdem in den einzelnen Classen nach den Siedepunkten geordnet. Von den neutralen Substanzen sind die Kohlenwasserstoffe besonders zusammengestellt.

Alle technisch wichtigen Verbindungen, welche aus dem Theer isolirt und verwendet, resp. weiter verarbeitet werden, sind durch fette Schrift gekennzeichnet.

(Tabellen siehe S. 18 bis 24.)

Anwendung des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer wird theils in rohem Zustande benutzt, theils wird er der Destillation unterworfen. Die dabei erhaltenen Destillate und Rückstände werden entweder direct verwendet, oder durch weitere Operationen in brauchbare Fabrikate übergeführt. Wie sich aus der unten folgenden Uebersicht ergiebt, ist die technische Anwendung des Steinkohlentheers und der aus ihm erhaltenen Körper eine sehr vielseitige. Dazu kommt noch, dass er das Hauptausgangsmaterial für fast alle der zahllosen wissenschaftlichen Arbeiten aus der aromatischen Reihe bildet. Es dürfte wohl keinen anderen Stoff geben, welcher gleich vielen Zwecken dient.

I. Roher Steinkohlentheer.

a) Heizmaterial.
   1. Direct unter den Gasretorten oder bei Generatorfeuerung.
   2. Mit Kohlenklein etc. gemischt für Briquettes.

b) Gasbereitung.

c) Russfabrikation.

d) Anstrich von Mauerwerk, Metall, Holz und Pappe (Pappdächer).

e) Desinfection.

II. Destillate des Steinkohlentheers und Rückstände.

a) Ammoniakwasser für Ammoniak und Ammoniaksalze.

b) Oele und feste Destillate.
   1. Benzol und Homologe direct: als Leuchtöle (ev. Carburiren von Leuchtgas), Fleckwasser, Firnissöle, Lackfabrikation, Russbereitung, Solventnaphta (Siedepunkt ca. 160°), zum Lösen von Kautschuk

Bestandtheile des Steinkohlentheers.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
I. Neutrale Körper.					
A. Kohlenwasserstoffe.					
α) Fettkörperreihe.					
Methanreihe C_nH_{2n+2}					
Methan	CH_4	Gas	—	im Leuchtgase	
Aethan	C_2H_6	„	—	im Leuchtgase	
Propan	C_3H_8	„	— 20	im Leuchtgase	
Butan, normal	C_4H_{10}	„	+ 1	im Leuchtgase	
Pentan, „	C_5H_{12}	flüssig	37—39	Schorlemmer	Ann. **161**, 263.
i-Pentan	C_5H_{12}	„	30		
Hexan, normal	C_6H_{14}	„	69—71	Staveley	Ch. Z. 1889, S. 1108.
Heptan, „	C_7H_{16}	„	98	Staveley	Ch. Z. 1889, S. 1108.
Octan I	C_8H_{18}	„	119—120	Staveley	Ch. Z. 1889, S. 1108.
„ II	C_8H_{18}	„	124	Staveley	Ch. Z. 1889, S. 1108.
Nonan	C_9H_{20}	„	150,8	Beilstein	Ann. (1865) **133**, 35.
Dekan	$C_{10}H_{22}$	„	170—171	O. Jacobsen	Ann. (1877) **184**, 200.
Paraffin	$C_{18}H_{38}$	fest 40–60	400	Perkin	W. J. 1879, S. 1068.
bis	$C_{27}H_{56}$	fest	—	K. E. Schulze	Ber. (1887) **20**, 410; vergl. auch Ber. (1887) **20**, 595.
Aethylenreihe C_nH_{2n}					
Aethylen	C_2H_4	Gas	— 110	im Leuchtgase	
Propylen	C_3H_6	„	—	im Leuchtgase	

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Butylen	C_4H_8	Gas	— 5	im Leuchtgase	
ps-Butylen	C_4H_8	„	+ 1	im Leuchtgase	
i-Butylen	C_4H_8	„	— 8	im Leuchtgase	
Amylen	C_5H_{10}	flüssig	+ 39	Helbing	Ann. (1874) 172, 281.
Hexylen	C_6H_{12}	„	+ 71	Watson Smith	Lunge, Steinkohlentheer, S. 95, Note.
Heptylen	C_7H_{14}	„	96—99	„ „	Lunge, Steinkohlentheer, S. 95, Note.
Acetylenreihe C_nH_{2n-2}					
Acetylen	C_2H_2	Gas	—	im Leuchtgase	
Allylen	C_3H_4	„	—	im Leuchtgase	
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	18	Helbing	Ann. (1874) 172, 281.
Valylen	C_5H_8	„	50	Roscoe	Ber. (1885) 18, Ref. 619; Journ. Chem. Soc. 47, 669.
Hexoylen	C_6H_{10}	„	85	Schorlemmer	Ann. (1866) 139, 251.
Reihe C_nH_{2n-4}					
Cyclopentadien	C_5H_6	„	41	Roscoe Krämer u. Spilker	Ann. 232, 348. Ber. 29, 552.

β) Aromatische Reihe.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Benzol	C_6H_6	+ 4,5	81	Liebig Leigh Hofmann	Ann. 9, 43. Mon. scientif. 1865, S. 446. Ann. 54, 204; 55, 200.
Toluol	C_7H_8	flüssig	111	Mansfield	Chem. Soc. Quart. Journ. 1, 244; Ann. (1849) 69, 178.
o-Xylol	C_8H_{10}	„	141	O. Jacobsen	Ber. (1877) 10, 1010.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
				Mansfield	Ann. (1849) **69**, 162.
m-Xylol	C_8H_{10}	flüssig	139	Fittig	Ann. **136**, 303; **147**, 15; **153**, 265.
p-Xylol	C_8H_{10}	15	137	Beilstein	Ann. (1865) **133**, 32.
Aethylbenzol	C_8H_{10}	flüssig	134—138	Nölting u. Palmar	Ber. **24**, 1955.
ps-Cumol	C_9H_{12}	„	169,5	Beilstein u. Kögler	Ann. (1866) **137**, 317.
Mesitylen	C_9H_{12}	„	163	Fittig u. Wackenroder	Ann. (1869) **151**, 292.
Hemellithol	C_9H_{12}	„	175	O. Jacobsen	Ber. (1886) **19**, 2517.
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81	196	K. E. Schulze	Ber. (1885) **18**, 3032; (1887) **20**, 409; vergl. Ber. (1886) **19**, 2514.
Styrol	C_8H_8	flüssig	145	Berthelot	Ann. Spl. **5**, 367.
„	C_8H_8	„	145	Krämer u. Spilker	Ber. **23**, 3276; **28**, 114, 1331.
Inden	C_9H_8	„	176—182		
Naphtalin	$C_{10}H_8$	79	218	Garden	Pogg. A. (1820) **7**, 104.
Naphtalindihydrür	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210	Berthelot	Ann. Spl. (1867) **5**, 367.
α-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	—18	243	Rheingruber	Ann. (1881) **206**, 367.
β-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	32,5	241—242	K. E. Schulze	Ber. **17**, 842.
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	264	Emmert u. Rheingruber	Ann. (1882) **211**, 265.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	70,5	254	Fittig u. Büchner	Ber. (1875) **8**, 22.
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	95	277,5	Berthelot	Ann. Spl. (1867) **5**, 367.
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113	295	„	Ann. Spl. **5**, 367; Ann. ch. (4) **12**, 222; Ber. (1883) **16**, 1102.
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213	über 360	Dumas u. Laurent	Ann. ch. (3) **50**, 187; Ann. (1833) **5**, 10.
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	208—210	„ 360	Japp u. Schultz	Ber. (1877) **10**, 1049.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100	240	Ostermeyer u. Fittig Hayduck	Ber. (1872) **5**, 933. Ber. (1873) **6**, 532.
ps-Phenanthren	$C_{16}H_{12}$	115	über 360	Zeidler	Ann. (1878) **191**, 285.
Synanthren (?)	$C_{15}H_{10}$	189—195	—	„	
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109	über 360	Fittig u. Gebhard	Ber. (1877) **10**, 2141.
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149	„ 360	Laurent Gräbe	Ann. ch. (1837) [2] **66**, 136. Ann. **158**, 285.
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250	436	Laurent	Ann. ch. (1837) [2] **72**, 426.
Chrysogen	—	280—290	—	Fritzsche	Z. [2] **2**, 139.
Reten	$C_{18}H_{18}$	98—99	350	Krauss	Ann. **106**, 391.
Picen (Parachrysen)	$C_{22}H_{14}$	345	518—520	Rasenack	Ber. (1873) **6**, 1401.
B. Andere neutrale Körper.					
Wasserstoff	H	Gas	—	im Leuchtgase	
Stickstoff	N	—	—		
Kohlenstoff	C	—	—		
Wasser	H_2O	flüssig 0	100		
Schwefelkohlenstoff	CS_2	„	47	Helbling	Ann. (1874) **172**, 281.
Cyan	$(CN)_2$	Gas	—25	im Leuchtgase	
Kohlenoxyd	CO	„	—		
Kohlenoxysulfid	COS	„	—		
Aethylalkohol	C_2H_6O	flüssig	78,5	O. N. Witt	Ch. Z. 1878, S. 415.
Thiophen	C_4H_4S	„	84	V. Meyer	Ber. 15, 2893; (1883) **16**, 1465.
Thiotolen	C_5H_6S	„	113	„	Ber. (1883) **16**, 1624, 2970.
Thioxen	C_6H_8S	„	137	Messinger	Ber. (1885) **18**, 566.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Acetonitril	CH_3CN	flüssig	82	Vincent u. Delachanal	Bull. [2] **33**, 405; Ber. (1879) **12**, 290.
i-Cyanmethyl	CH_3CN	—	—	Nölting	Ber. (1885) **18**, Ref. 56.
Phenylsenföl	C_7H_5NS	flüssig	222	im Leuchtgase	
Benzonitril	C_6H_5CN	„	191	Krämer u. Spilker	Ber. (1890) **23**, 78.
Pyrol	C_4H_5N	„	126	Runge	P. A. **31**, 65, 513; **32**, 308.
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238	355	Gräbe u. Glaser	Ber. (1872) **5**, 12.
Phenylnaphtylcarbazol . . .	$C_{16}H_{11}N$	330	über 440	Gräbe u. Knecht	Ber. (1879) **12**, 341, 1978, 2242; (1880) **13**, 1023; Ann. (1880) **202**, 1.
Cumaron	C_8H_6O	—	170—171	G. Krämer u. A. Spilker	Ber. (1890) **23**, 78.
Methyläthylketon	C_4H_8O	—	—	K. E. Schulze	Ber. **20**, 411.

II. Säuren und Phenole.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Schwefelwasserstoff	H_2S	Gas	—		
Cyanwasserstoff	CNH	—	—		
Rhodanwasserstoff	$CSNH$	—	—		
Chlorwasserstoff	HCl	—	—	Als Ammoniumsalze	
Kohlensäure	CO_2	—	—	vergl. Vincent	Ch. Ind. 1879, S. 165.
Schweflige Säure	SO_2	—	—		
Unterschweflige Säure . . .	$H_2S_2O_3$	—	—		
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17	119		
Phenol	C_6H_6O	42	184	Runge	Pogg. A. **31**, 69; **32**, 308.
o-Kresol	C_7H_8O	32	188	Williamson und Fairlie	Ann. (1854) **92**, 319.
m-Kresol	C_7H_8O	3—4	201	K. E. Schulze	Ber. (1887) **20**, 410.
p-Kresol	C_7H_8O	36	199	Tiemann u. Schotten	Ber. **11**, 783.

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Xylenole	$C_8H_{10}O$	—	—	H. Müller	Z. (1865), N. F., **1**, 271.
m-Xylenol 1, 2, 3	$C_8H_{10}O$	75	218	K. E. Schulze	Ber. (1887) **20**, 410.
m-Xylenol 1, 3, 5	$C_8H_{10}O$	68	219,5	Wats. Smith	Soc. (1886) **1**, 17.
α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	91—96	280	K. E. Schulze	Ann. (1885) **227**, 150.
β-Naphtol	$C_{10}H_8O$	123	294		
Hochsiedende Phenole	—	—	über 300	Nölting	Ber. **17**, 386.
α-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	195	350	H. Schwarz	Ber. **15**, 2201; **16**, 2141.
β-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	128	—		
γ-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	105	—		
III. Basen.					
Ammoniak	NH_3	Gas	—	Accum Bestandtheile des Ammoniakwassers	Praktische Abhandlung über Gasbeleuchtung. London 1815, deutsch von Lampadius.
Anilin	C_6H_7N	— 8	182	Runge	P. A. **31**, 65, 513; **32**, 308.
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	117	Williams	J. pr. (1856) **67**, 247.
α-Picolin	C_6H_7N	„	135	Anderson Goldschmidt und Constam	Ann. (1846) **60**, 86; vergl. Ber. **16**, 2979; **20**, 413; **21**, 285, 1006; Ber. (1887) **20**, 128; Ber. (1888) 285.
β-Picolin	C_6H_7N	„	142		
γ-Picolin	C_6H_7N	„	142—144	K. E. Schulze Ladenburg	
αα-Lutidin	C_7H_9N	„	142	Oechsner de Coninck, Lunge u. Rosenberg	Ber. (1887) **20**, 127.
αγ-Lutidin	C_7H_9N	„	157		
αβ'-Lutidin	C_7H_9N	„	?		
γ-Aethylpyridin	C_7H_9N	„	154		

Name	Formel	Schmelzp. Grad C.	Siedep. Grad C.	Entdecker	Literatur
Collidin	$C_8H_{11}N$	flüssig	179	Williams	J. pr. (1856) **67**, 247.
Parvolin	$C_9H_{13}N$	„	188	Thenius	Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1861, S. 500.
Coridin	$C_{10}H_{15}N$	„	211	Ahrens	Ber. **28**, 795.
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	„	230	Thenius	Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1861, S. 500.
Viridin	$C_{12}H_{19}N$	„	251	Thenius	Jahresber. über die Fortschr. d. Ch. 1861, S. 500.
Chinolin	C_9H_7N	„	239—240	Runge	P. A. **31**, 65, 513; **32**, 308.
i-Chinolin	C_9H_7N	18—28	237	Hoogewerf u. van Dorp	Ber. **16**, 425.
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	flüssig	243	E. Jacobsen und C. L. Reimer	Ber. **16**, 1085.
Iridolin	$C_{10}H_9N$	„	255		
Lepidin	$C_{10}H_9N$	„	257	Williams	J. pr. (1856) **69**, 355.
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	„	274	„	J. pr. (1856) **69**, 355.
Tetracolin	$C_{12}H_{13}N$	„	290—295	C. Robinson und W. L. Goodwin	Transact. Royal Soc. Edinburgh **28**, 561; **29**, 265.
Pentacolin	$C_{13}H_{15}N$	„	305—310		
Hexacolin	$C_{14}H_{17}N$	„	325—330		
Heptacolin	$C_{15}H_{19}N$	„	345—350		
Octacolin	$C_{16}H_{21}N$	„	360—365		
Acridin	$C_{13}H_9N$	107	über 360	Graebe u. Caro	Ber. (1870) **3**, 746; J. pr. **2**, 183.

für wasserdichte Zeuge etc., weiter verarbeitet für: Mirbanöl (Nitrobenzol), Anilin, Derivate und Homologe; Phenylendiamin, Benzylchlorid, Benzaldehyd, Resorcin für Farbstoffe, Trinitrotoluol (Sprengstoffe).
2. Phenol und Homologe zur Desinfection, Conservirung thierischer und vegetabilischer Stoffe, Salicylsäure, Pikrinsäure, Dinitrokresol, Dianisidin, Rosolsäure.
3. Naphtalin dient für Carburirung von Leuchtgas, Russbereitung, gegen Insecten; verarbeitet für Phtalsäure (Eosine und Indigo), Naphtole, Naphtylamine und deren Sulfosäuren für Farbstoffe.
4. Anthracen für Alizarinfarbstoffe.
5. Phenanthren für Farbstoffe.
6. Chinolinbasen für Denaturirung von Spiritus, Lösungsmittel (für Anthracen).
7. Schwere Oele zum Imprägniren von Hölzern, Lösen von Pech (wieder belebter Asphalt), Material für Dachpappen.

c) Pech für Schuster und Schmiede, Asphaltröhren, Asphaltpapier, Fussböden, Dachpappen, Briquettes, Russfabrikation, Lacke, Strassenpflaster.
d) Koks (asche- und schwefelfrei), zum Heizen von Platinkesseln.

Erste Verarbeitung des Steinkohlentheers [1].

Diejenigen Substanzen, um deretwillen, behufs Darstellung von Farbstoffen etc., heute sehr beträchtliche Mengen Steinkohlentheer der Destillation unterworfen werden, sind im Wesentlichen die Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, die drei Xylole, Naphtalin und Anthracen, und die Phenole: Carbolsäure und Kresol.

Ausser diesen schon in den Fabriken, die die Theerdestillation betreiben, ziemlich rein dargestellten Körpern werden als Abfälle und Nebenproducte noch Ammoniakwasser, Chinolinbasen, Carbazol, Phenanthren, schwere Oele für Holzimprägnation und verschiedene Sorten Pech gewonnen, über deren Verwendung später berichtet ist.

Die Apparate, deren man sich bei der Destillation bedient, sind in ihrer Form, Anordnung und Dimension sehr verschieden, der in

---

[1]) G. Lunge, Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, 3. Aufl. Braunschweig (Friedrich Vieweg u. Sohn) 1888. H. Köhler, Der Steinkohlentheer, Breslau 1893.

den einzelnen Fabriken (Theerdestillerien, Theerdestillationen) beobachtete Gang ist jedoch ziemlich derselbe.

Bei der Verarbeitung des Theers auf seine einzelnen Bestandtheile sind vier Operationen zu unterscheiden:

1. Die Entwässerung.
2. Die erste Destillation und getrenntes Auffangen der Destillate nach ihrem specifischen Gewicht.
3. Entfernung der basischen und sauren Bestandtheile.
4. Wiederholte Destillationen, resp. Sublimationen der Kohlenwasserstoffe.

Entwässerung und erste Destillation des Steinkohlentheers.

Der Steinkohlentheer, welcher von den Gasanstalten an die Theerdestillateure geliefert wird, enthält immer noch mehr oder weniger grosse Mengen von Ammoniakwasser. Letzteres muss, bevor der Theer weiter verarbeitet werden kann, möglichst entfernt werden, weil es bei der Destillation ein sehr lästiges Ueberschäumen verursacht, welches sich bis zum Uebersteigen der Theermasse steigern und die grössten Unregelmässigkeiten im Betriebe hervorrufen kann. Da Theer und Wasser ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen (das des Theers schwankt zwischen 1,1 bis 1,3), so genügt öfters schon das Lagern in der Theercisterne, um eine Trennung der beiden Substanzen in zwei Schichten hervorzubringen, welche dann durch geeignete Pumpvorrichtungen geschieden werden können. Wenn diese Trennung durch Lagern allein nicht genügend von Statten geht, so empfiehlt es sich, den Theer durch eine Dampfschlange zu erwärmen, damit er dünnflüssiger wird und sich leichter vom Wasser trennt. Aber auch durch die letztere Methode kann eine vollständige Scheidung des Theers von dem Wasser nicht erzielt werden.

Nach dem Entwässern des Theers wird derselbe in die Destillationsgefässe, die sog. Theerblasen, gefüllt. Letztere sind mit Mauerwerk umgebene, stehende oder seltener liegende Retorten von Eisenblech, deren Inhalt von der Grösse des Betriebes abhängig ist. Es giebt Retorten, welche nur 50 Ctr., aber auch solche, welche bis 1000 Ctr. Theer fassen. Blasen von 200 bis 400 Ctr. Inhalt dürften die gebräuchlichsten sein.

Die Retorten, aus welchen der Theer destillirt wird, besitzen in ihrem Deckel die nöthigen Oeffnungen für die Röhre, durch welche sie mit Theer gefüllt werden, und für das öfters mit einer Vacuumleitung verbundene Abzugsrohr, durch welches die Dämpfe

entweichen, ferner ein Mannloch und Oeffnungen für ein etwa angebrachtes Rührwerk oder ein Dampfrohr, ausserdem eventuell eine Oeffnung für ein Thermometerrohr, da in einigen Fabriken der Theer mit Thermometer destillirt wird. Am Boden der Retorte ist eine Oeffnung angebracht, durch welche der Destillationsrückstand ausfliesst.

Die mit Theer gefüllten Retorten werden durch ein unter denselben angemachtes Feuer geheitzt, worauf der Theer nach einiger Zeit ins Sieden geräth. Die entweichenden Dämpfe werden durch eiserne Schlangen, die sich in mit Wasser gefüllten Bottichen oder eisernen Bassins befinden, gekühlt.

Anfangs entweichen Gase, die aus Leuchtgas, kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium etc. bestehen, dann gehen Flüssigkeiten über, welche nach ihrem specifischen Gewicht — oder bei der Destillation mit Thermometer nach ihrem Siedepunkte — getrennt in besonderen Vorlagen aufgefangen werden. Man unterscheidet bei der ersten Destillation gewöhnlich vier Destillate und zwar:

1. Das Leichtöl. So lange die übergehenden Oele noch auf Wasser schwimmen, also noch das spec. Gew. bis 0,9 haben, werden sie leichte Oele genannt. Im ersten Stadium der Destillation geht übrigens noch Ammoniakwasser mit denselben über, und wird das Gemisch von Oel und Wasser in einigen Fabriken noch besonders als Vorlauf bezeichnet. Das Leichtöl macht ca. 3 bis 5 Proc. von der Menge des Theers aus.

Um ein Ueberhitzen des Theers an einigen Stellen zu vermeiden und eine gleichmässige Destillation zu bewirken, wird der Theer durch ein Rührwerk oder durch einströmenden überhitzten Wasserdampf in Bewegung gehalten. Fabriken, welche mit Thermometer destilliren, fangen die leichten Oele bis 150° auf.

2. Das Mittelöl. Nach dem Leichtöl folgt ein Destillat, das mit dem Wasser fast das gleiche specifische Gewicht hat (bis 1,01). Es macht etwa 8 bis 10 Proc. von dem Theer aus und enthält viel Carbolsäure und Naphtalin. Damit letzteres nicht auskrystallisirt und die Kühlschlange verstopft, muss das Kühlwasser warm gehalten werden. Der Siedepunkt der mittleren Oele liegt zwischen 150 bis 210°.

3. Das Schweröl. Sobald die Destillate specifisch schwerer wie Wasser sind und in Folge dessen darin untersinken (bis 1,04 spec. Gew.), fängt man sie (bis 300°) als schwere Oele auf. Man erhält von denselben etwa 8 bis 10 Proc. vom Theer.

4. Das Anthracenöl. Hiermit bezeichnet man das letzte Destillat, welches von ca. 300 bis 400° siedet. Es besitzt das

spec. Gew. 1.1 und zeichnet sich durch seine grüne Farbe aus. Man erhält von dem Anthracenöl ca. 16 bis 20 Proc.

Der Rückstand des destillirten Theers heisst Pech. Man lässt dasselbe direct (nach vorheriger genügender Abkühlung) oder, nachdem man es mit den bei der Reinigung der Destillate erhaltenen, sonst nicht verwerthbaren Oelen gemischt hat, in eiserne oder gemauerte Bassins (Pechgruben) ausfliessen. Je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben war, unterscheidet man verschiedene Arten von Pech. Unter Asphalt versteht man dasjenige Pech, welches nach dem Weggange der mittleren Oele zurückgeblieben und nach dem Erkalten dickflüssig ist. Er findet Verwendung zur Bereitung des Asphaltmastix und der Dachpappe. Weiches Pech wird derjenige Rückstand genannt, welcher nach dem Abdestilliren der Hälfte der schweren Oele bleibt. Es wird zu Schusterpech und zur Herstellung von Fussböden benutzt, welche der Feuchtigkeit, aber nicht der Wärme ausgesetzt sind, z. B. in Badebassins, und findet ferner zur Darstellung von Briquettes Anwendung. Das weiche Pech, dessen Ausbeute ca. 70 Proc. von dem Theer beträgt, hat den Erweichungspunkt 55 bis 65°. Gewöhnlich wird in neuerer Zeit der Steinkohlentheer behufs Anthracengewinnung bis auf hartes Pech (Hartpech), welches nach dem Fortgange der Anthracenöle bleibt, destillirt. Gutes Hartpech [1]) bestand z. B. aus:

72,32	Proc.	Kohlenstoff,
8,19	„	Wasserstoff,
16,06	„	Sauerstoff,
0,43	„	Asche.

Es schmilzt bei ca. 200° und besitzt ein spec. Gew. von 1,275 bis 1,286. Das Hartpech findet eine ausgedehnte Anwendung zur Bereitung von Steinkohlenbriquettes, Eisenlacken, Firnissen, Asphaltpflaster etc. Beim Vermischen mit schweren Oelen, leichten Oelen

[1]) Behrens [J. pr. Chem. (1873), N. F., 6, 288] behandelte 10 g Pech, aus welchem die Oele bis zum spec. Gew. von 1,120 entfernt waren, mit 500 ccm Benzol, und den bleibenden schwarzen Rückstand mit 250 ccm Benzol, darauf mit 750 ccm Schwefelkohlenstoff. Das zurückbleibende schwarze Pulver kochte er mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff, dann mit Benzol und schliesslich mit Alkohol aus, wobei er 2,354 g = 23,54 Proc. von einem schwarzen, feinen Pulver erhielt, welches bei der Elementaranalyse

90,836	Proc.	Kohlenstoff,
3,058	„	Wasserstoff,
0,598	„	Asche

enthielt. Berechnet man diese Zahlen auf aschenfreie Substanz, so ergiebt dieses 91,2 Proc. C und 3,07 H, welche Zusammensetzung etwa einer Anthracitkohle von Südwales entspricht.

und selbst Theer wird es in die gesuchteste Qualität Pech übergeführt, welche als wiederbelebter Asphalt oder präparirter Theer in den Handel kommt. Aus 100 Thln. Theer entstehen im Durchschnitt 55 bis 60 Thle. Hartpech.

Bis zum Schluss, also bis auf Koks wird Steinkohlentheer nur selten destillirt, weil aus den letzten Antheilen der Destillationsproducte nur wenig Anthracen und dieses auch nur schwierig rein zu erhalten ist. Diese letzten Destillate bestehen hauptsächlich aus Chrysen, Fluoranthen und stickstoffhaltigen carbazolartigen Körpern.

Fig. 3.

Colonne zur Rectification von Theerölen.

Reinigung der Destillate.

Bereits durch die erste Destillation des Theers wird eine Trennung der Bestandtheile desselben vorgenommen. Das Leichtöl enthält wesentlich Benzol, seine Homologen und etwas Naphtalin, das Mittelöl besonders Naphtalin und Carbolsäure, das Schweröl Naphtalin und Homologe, Kresole und Chinolinbasen, sowie in seinen letzten Antheilen Acenaphten und Fluoren. In dem Anthracenöl befinden sich neben Anthracen die anderen Bestandtheile des Rohtheers,

wie Carbazol, Phenanthren und Fluoren. Alle diese Destillate müssen einer sorgfältigen Bearbeitung durch Entfernen von Säuren und Basen mittelst Natronlauge und Schwefelsäure, Auspressen auskrystallisirter Körper, Entfernen öliger Beimengungen und eventuell wiederholten Destillationen und Sublimationen unterzogen werden, um die einzelnen Rohmaterialien in der Reinheit zu liefern, welche heute mit Recht von den Farbenfabriken verlangt wird.

Die sämmtlichen Destillationen der Theeröle werden heute meistens in Colonnenapparaten vorgenommen, welche bei den niedriger siedenden Körpern mit indirectem Dampf, bei den höher siedenden mit freiem Feuer geheizt werden. Oefters destillirt resp. sublimirt man auch bestimmte Fractionen mit directem Wasserdampf, welcher auch manchmal überhitzt wird. Die bei der Spiritusfabrikation bereits früher üblichen Colonnenapparate wurden für die Reinigung der Theerkohlenwasserstoffe zuerst von Mansfield empfohlen und 1863 von Coupier in Poissy bei Paris im Grossen angewendet. Man bedient sich bei der fractionirten Destillation der Theerkohlenwasserstoffe und der Carbolsäure verschiedener Systeme, vornehmlich der von Savalle, Heckmann (vergl. Fig. 3 auf Seite 29) und Aders.

a) Benzol und Homologe.

Bei der Fractionirung des Leichtöles gehen zunächst sehr niedrig siedende Kohlenwasserstoffe der Fettkörperreihe, welche auch im rohen Petroleum vorkommen, ferner Schwefelkohlenstoff, Acetonitril etc. über. Diese niedrig siedenden Destillate können in ähnlicher Weise wie der Petroleumäther verwendet werden. Gegen 80° siedet das Benzol, gegen 110° Toluol, gegen 140° die Xylole.

Die einzelnen Fractionen werden hierauf sorgfältig in stehenden, ausgebleiten Cylindern durch Mischen mit 5 Proc. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 gewaschen, um sie von Pyridin- und Chinolinbasen, Thiophen und Homologen, Cumaron und anderen verharzenden Körpern zu befreien. Man lässt hierauf die Oele absitzen, wäscht mit Wasser die Schwefelsäure aus und entfernt sodann die Phenole in eisernen Cylindern durch Waschen mit 2 bis 3 proc. Natronlauge vom spec. Gew. 1,2. Die so gereinigten Oele werden sodann sorgfältig fractionirt.

Unter dem Namen Benzol kommen ausser dem nahezu chemisch reinen Product (Benzol für Blau, krystallisirendes Benzol) besonders noch drei rohe Producte in den Handel, welche neben dem Kohlenwasserstoff Benzol: C_6H_6, noch andere Körper enthalten (deren Siedepunkte von 60 bis 140° liegen), namentlich Toluol und

Xylol, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, Schwefelkohlenstoff, Thiophene, Acetonitril und Isoacetonitril. Diese drei rohen Sorten von Benzol werden mit Rücksicht auf ihren Siedepunkt als *30-procentiges*, *50-procentiges* und *90-procentiges Benzol* unterschieden. Dabei wird Alles, was in Volumprocenten unter 100° übergeht, als Benzol betrachtet. Ein 50-procentiges Benzol ist also ein solches, von welchem 50 Volumprocente unter 100° destilliren.

Was die *Ausbeute* an reinem Benzol und Toluol, resp. Xylol aus 50- und 90-procentiger Waare anbetrifft, so lieferten z. B. bei sorgfältiger Fractionirung folgende Mengen:

	Benzol von 50 Proc.	Benzol von 90 Proc.
Vorlauf bis 81°	5 bis 10	10 bis 17
Benzol für Blau	30 bis 40	65 bis 75
Benzol für Roth	5	10
Toluol	35 bis 40	2 bis 4 (Toluol und Xylol zusammen)
Xylol	5 bis 8	

Zur Darstellung von Benzol für Blau, wie es für das reine Anilin, das sogenannte Anilin für Blau (d. h. Anilin für reinstes Triphenylrosanilin) nothwendig ist, wird die 90-procentige Waare weiter fractionirt. Das so erhaltene Benzol erstarrt beim Abkühlen unter 0° zu einer Krystallmasse, welche eventuell durch Abgiessen von der nicht erstarrenden Beimengung (Toluol) befreit werden kann. Das wieder geschmolzene Benzol ist trotzdem noch nicht chemisch rein, sondern enthält noch *Kohlenwasserstoffe der Fettreihe*, welche z. B. bei der Darstellung von Nitrobenzol unverändert bleiben (sog. *neutrale Oele*), und *Thiophen*, welches durch die Isatinreaction (Grünfärbung mit Isatin und Schwefelsäure) nachweisbar ist. Chemisch reines thiophenfreies Benzol kann nur durch Destillation von Harz- oder Harnbenzoësäure mit Kalk (1 Thl. Benzoësäure auf 3 Thle. gelöschten Kalk), Schütteln mit Kalilauge (zur Befreiung von Benzoësäure), Abtreiben mit Wasserdampf, Trocknen mit Chlorcalcium und Natrium und Rectification (Befreiung von Diphenyl und Benzophenon) erhalten werden.

Toluol (ein wesentlicher Bestandtheil des rohen Benzols) wird durch sorgfältige fractionirte Destillation der neutralen, bei 100 bis 120° siedenden Antheile des Steinkohlentheers dargestellt. Das reine Toluol kommt auch als *0-procentiges Benzol* in den Handel.

Rohes Xylol (Gemenge von drei Isomeren, wesentlich m-Xylol enthaltend) wird durch fractionirte Destillation der um 140° siedenden Producte des Steinkohlentheers isolirt.

b) Carbolsäure.

Zur Gewinnung der Carbolsäure werden die sog. Kreosotöle, welche den Nachlauf des Leichtöles und den Vorlauf des Mittelöles bilden oder bei der Reinigung des Naphtalins erhalten werden, mit nicht zu concentrirter Natronlauge von ca. 1,090 bis 1,095 spec. Gew. ausgezogen. Die erhaltene Lösung wird zunächst durch Erhitzen von den gelösten Kohlenwasserstoffen befreit und dann mit Salzsäure versetzt, wobei die rohe Carbolsäure sich als ein Oel abscheidet. Letzteres wird mit der Colonne fractionirt, das Destillat in der Kälte zum Auskrystallisiren gebracht und die Krystalle in einer Centrifuge abgeschleudert. Der dabei erhaltene Rückstand wird nochmals fractionirt. Die abgeschleuderten Oele (Mischung von Carbolsäure mit deren Homologen) werden eventuell von Neuem fractionirt. Die hochsiedenden Antheile von Carbolsäure (im Wesentlichen eine Mischung von drei Kreosolen) bleiben flüssig. Sie kommen als **rohe Carbolsäure** in den Handel.

c) Naphtalin.

Die Reinigung des Naphtalins geschieht in folgender Weise. Der Kohlenwasserstoff scheidet sich aus denjenigen Oelen, welche von ca. 180 bis 250° sieden, beim Stehen in Krystallen ab, und wird zunächst durch Abpressen von den öligen Beimengungen befreit. Hierauf werden die Phenole und Chinolinbasen durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure entfernt, der Rückstand von Neuem destillirt und schliesslich zwischen warmen Platten gepresst. Auf diese Weise wird ein weiss bleibendes Naphtalin[1]) erhalten, wie es heute von den Naphtolfabrikanten verlangt wird. Naphtalin wird auch durch Sublimation gereinigt.

---

[1]) Nach dem deutschen Patent Nr. 47364 (vom 3. October 1888) von Dehnst wird Naphtalin zur Reinigung zuerst mit $^1/_2$ bis 2 Proc. Schwefel erhitzt und sodann über Natronhydrat destillirt. In dem genannten Patent ist hierfür folgende Vorschrift gegeben: 1000 kg Rohnaphtalin werden in einem Destillationskessel geschmolzen, auf etwa 120 bis 125° C. erhitzt und nun 5 kg Stangenschwefel oder Schwefelblüthen zugegeben. Der Schwefel löst sich leicht, und bei etwa 170° C. beginnt Schwefelwasserstoffentwickelung. Es wird flott destillirt und das Destillat so lange aufgefangen, bis es gelb gefärbt übergeht, was aber nur der Fall ist bei den letzten 5 Proc. Diese letzte Fraction wird für sich gesammelt, um zur folgenden Operation zugegeben zu werden. Die Hauptfraction kann einer zweiten Destillation über Natronhydrat in der Menge von $^1/_2$ bis 1 Proc. unterworfen werden und stellt dann schneeweisses, zur Darstellung von Naphtol und Naphtylamin vorzüglich geeignetes Handelsnaphtalin dar.

d) Anthracen.

Als Ausgangsmaterial für das Anthracen dienen die sogenannten Anthracenöle, welche bei der Destillation des Theers zuletzt übergehen. Beim Stehen dieser Oele an einem kühlen Orte scheidet sich das rohe Anthracen als eine grüngelbe Masse ab, welche zunächst in eine Filterpresse oder in Hängesäcke kommt und durch Auspressen von den Mutterlaugen befreit wird. Das aus den Pressen kommende Rohanthracen ist ca. 12- bis 15-procentig. Zur weiteren Reinigung wird es in Säcken oder Presstüchern in eine hydraulische Presse gebracht, woselbst es erst kalt, dann unter Erwärmen einem hohen Drucke ausgesetzt wird. Man erreicht dieses am einfachsten dadurch, dass man die hydraulische Presse in einen Holzkasten setzt, in welchen man Dampf von hoher Spannung einströmen lässt. Zweckmässiger und rationeller, aber auch bedeutend kostspieliger sind hydraulische Pressen mit heizbaren Platten. Das so gepresste Rohanthracen bildet nun feste, harte, gelblichgrüne Presskuchen, die sich leicht zerreiben und mahlen lassen und im Sommer etwa 30 bis 33, im Winter jedoch nur 23 bis 25 Proc. Anthracen enthalten.

Die bei der ersten Filtration und beim Pressen ablaufenden Oele werden von Neuem destillirt und wieder auf Anthracen verarbeitet; sobald von dem letzteren nach neuer Destillation nichts mehr abgeschieden wird, giebt man die Oele zu dem übrigen Schweröl.

Das abgepresste Rohanthracen wird jedoch gewöhnlich für die Alizarindarstellung noch einer weiteren Reinigung unterworfen.

Zu diesem Behufe wird es in geschlossenen eisernen, mit Rührwerk versehenen Apparaten mit hochsiedender Naphta (Solvent Naphta) aus Steinkohlentheer, Petroleumnaphta [1]) oder Chinolinbasen [2]) unter Erwärmen zusammengebracht und nach dem Erkalten und Auskrystallisiren des Anthracens von den in Lösung gegangenen Bestandtheilen (Phenanthren, Carbazol etc.) abfiltrirt.

Um das Anthracen für die Darstellung von Anthrachinon leichter angreifbar zu machen, wird es der Sublimation unterworfen. Es geschieht dieses meistens in folgender Weise: Man bringt zwei bis drei Centner Anthracen in einen Kessel und erhitzt es über freiem Feuer zum Schmelzen. Ist letzteres eingetreten, so wird das Anthracen mit Wasserdampf, welcher auf 220 bis 240° erwärmt war, über-

---

[1]) Ind. (1879) 2, 347. — [2]) D. R.-P. Nr. 42053 der Chemischen Fabrikactiengesellschaft in Hamburg; vergl. D. R.-P. Nr. 68474 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (Trennung mittelst flüssiger schwefliger Säure) und D. R.-P. Nr. 78861 derselben Firma (Trennung mittelst Rohaceton).

getrieben und in der Condensationskammer durch einen Sprühregen von Wasser verdichtet. Man erhält das Anthracen so als eine weisse, blätterige Masse, vermischt mit geschmolzenen Theilchen, welche grösstentheils aus Phenanthren bestehen. Auch an den Wänden der Kammer setzen sich öfters Krusten von geschmolzenen Kohlenwasserstoffen ab. Das feuchte Sublimat wird entweder direct durch Mühlen zu einer Paste verrieben oder getrocknet und durch Siebwerke von den geschmolzenen Massen befreit und kann in diesem Zustande zu Anthrachinon verarbeitet werden. Es enthält gewöhnlich 50 bis 60 Proc. Anthracen, daneben aber noch Carbazol, Phenanthren und andere Kohlenwasserstoffe, ferner auch noch geringe Mengen hochsiedender Phenole und stets etwas Acridin, dessen Gegenwart leicht durch Behandeln des Rohanthracens mit verdünnter Schwefelsäure an der grünen Fluorescenz der sauren Lösung erkennbar ist. Bei gut geleiteter Operation soll das Anthracen durch die Sublimation nur 2 bis 3 Proc. verlieren.

Der Rückstand, welcher nach der Sublimation des Anthracens in den Kesseln bleibt, bildet nach dem Erkalten eine grüne, feste Masse. Dieselbe kann durch vorsichtige Destillation über freiem Feuer weiter verarbeitet werden und liefert dann Carbazol, Phenylnaphtylcarbazol, Pyren und Chrysen.

Um das durch Behandeln mit Lösungsmitteln gereinigte Anthracen von Carbazol zu befreien und es so in einen Zustand zu bringen, in welchem es zur Darstellung von Dichloranthracen geeignet ist, nimmt Perkin noch eine Destillation des Rohanthracens mit Kali vor, wobei das Carbazol zurückgehalten wird. Nach den Erfahrungen Anderer giebt diese Methode nicht sehr günstige Resultate. Man erhält dadurch zwar ein sehr reines Anthracen, aber diese Reinigung ist kostspielig und auch mit einem Verlust an Anthracen verbunden.

Ausbeute an wichtigen Bestandtheilen des Steinkohlentheers.

Wie aus früheren Angaben schon hervorgeht, ist der Steinkohlentheer ein Gemenge von Substanzen, deren Gewichtsverhältnisse zu einander nicht constant sind, sondern von der angewendeten Kohle und der Destillationsmethode abhängen. Die Ausbeuten an den wichtigen Bestandtheilen aus dem Theer sind natürlich auch nicht allein von dem wirklichen Gehalt des Theers an diesen Bestandtheilen, sondern von vielen anderen Umständen, von der Art der Aufbewahrung und der Verarbeitung des Theers, von der Witterung etc. abhängig.

Nach G. Kraemer[1]) besteht der Steinkohlentheer — bei Zugrundelegung der im Grossbetriebe aus einer grossen Anzahl deutscher Gastheere erhaltenen Ausbeuten — durchschnittlich aus:

Benzol und Homologen	2,50	Proc.
Phenol und Homologen	2,00	„
Pyridin (Chinolinbasen)	0,25	„
Naphtalin (Acenaphten)	6,00	„
Schweren Oelen	20,00	„
Anthracen, Phenanthren	2,00	„
Asphalt (löslichen Bestandtheilen des Pechs)	38,00	„
Kohle (unlöslichen Bestandtheilen des Pechs)	24,00	„
Wasser	4,00	„
Gasen und Verlusten	1,25	„

Kohlenwasserstoffe.

Benzol: $C_6H_6 =$ [Sechseck].

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 30.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,885 bei 15°, welche in der Kälte zu einer Krystallmasse erstarrt, die bei 4° schmilzt. Siedepunkt 80,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ein Gemenge von Benzol und Wasser siedet bei 69°.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln: Alkohol, Aether, Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, wird es leicht gelöst. Andererseits ist es ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze, Asphalt, Oele, Alkaloïde und viele andere organische Substanzen.

Angezündet brennt das Benzol mit leuchtender, stark russender Flamme. Durch Oxydations- und Reductionsmittel wird es nur sehr schwer angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom entstehen je nach den Bedingungen Additionsproducte oder Substitutionsproducte. Lässt man Jod in Gegenwart von Jodsäure, Chlor oder Brom in Gegenwart von Jod, Antimonchlorid oder anderen Halogenüberträgern auf Benzol einwirken, so bilden sich nur Substitutionsproducte. Salpetersäure erzeugt in der Kälte Mononitrobenzol, ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bildet je nach Temperatur und Concentration Mononitrobenzol, drei isomere

[1]) Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1891.

Dinitrobenzole (Hauptproduct *m*-Dinitrobenzol) oder Trinitrobenzol. Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf Benzol einwirken, so entsteht je nach der Concentration, Menge der Säure oder der Temperatur Sulfobenzid, Benzolmonosulfosäure oder Benzoldisulfosäure. Die Pikrinsäureverbindung des Benzols ist unbeständig.

Physiologische Wirkungen[1]. Die Dämpfe des Benzols wirken anästhesirend. Jedoch sind auch einige Fälle von Benzolvergiftung mit tödtlichem Ausgange zu verzeichnen. Innerlich genommen wird das Benzol in ziemlich grossen Dosen vertragen. Es verwandelt sich im thierischen Organismus in Phenol, resp. die aus demselben entstehende Phenylschwefelsäure.

Erkennung. Das Benzol lässt sich durch seinen Siedepunkt, sein Erstarren in einer Kältemischung, seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und die Bildung von Nitrobenzol (in Anilin überzuführen) und von Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 89°) leicht erkennen.

Untersuchung und Werthbestimmung.

a) Destillation.

Man destillirt 100 ccm Benzol und bestimmt, wie viel Volumprocente bis 100° übergehen.

Es destillirten z. B. von 100 Raumtheilen Benzol von:

	30 Proc.	50 Proc.	90 Proc.
bis 85°	0 Proc.	0 Proc.	25 Proc.
„ 90°	2 „	4 „	70 „
„ 95°	12 „	26 „	83 „
„ 100°	30 „	50 „	90 „
„ 105°	42 „	62 „	94 „
„ 110°	70 „	71 „	97 „
„ 115°	82 „	82 „	98 „
„ 120°	90 „	90 „	99 „

Wie ein 90-procentiges Benzol verhält sich bei der Destillation eine Mischung von 70 Proc. Benzol und 30 Proc. Toluol.

b) Prüfung auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe und Thiophen.

Das Handelsbenzol muss gut mit Schwefelsäure gewaschen sein. Es soll farblos sein und darf beim Schütteln mit Schwefel-

[1] Grandhomme, Die Fabriken der Actiengesellschaft vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst am Main in sanitärer und socialer Beziehung. 4. Aufl., S. 6 (Frankfurt a. M., Verlag von Mahlau u. Waldschmidt 1896).

säure von 66° B. letztere nur schwach färben. Tritt bei dieser Reaction eine starke Bräunung der Schwefelsäure ein, so ist dadurch ein Gehalt des Benzols an ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und an Thiophen angezeigt. Letzteres wird ausserdem noch durch die Isatinreaction nachgewiesen.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das Thiophen werden durch Schwefelsäure polymerisirt oder in Sulfosäuren verwandelt [1]. Auf Grund dieses Verhaltens wird auch an die Producenten das Verlangen gestellt, dass nur gewisse Bruchtheile des Handelsbenzols von der Schwefelsäure aufgenommen werden dürfen. Auch benutzt man das Verhalten gegen Brom zur Beurtheilung der Reinheit des Benzols. Da die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (und auch das Thiophen) sich mit Brom zu farblosen Bromiden vereinigen, so kann man den Gehalt des Handelsbenzols an diesen Beimengungen durch Titriren mit Bromwasser feststellen. Beim Eingiessen einer Salpetersäure von 40° B. in Benzol dürfen keine weissen Dämpfe entstehen; beim Schütteln damit soll sich das Benzol nicht färben.

c) Prüfung auf einen Gehalt an Schwefelkohlenstoff.

Auf Schwefelkohlenstoff kann mit alkoholischer Kalilösung (Bildung von krystallisirendem xanthogensaurem Kali) oder alkoholischem Ammoniak (Bildung von Schwefelcyanammonium) geprüft werden.

Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol verschleiert den wahren Gehalt an Benzol; es ist daher nöthig, ihn bei einer genauen Analyse zu entfernen. Dieses geschieht nach Nickels [2]) in hinreichendem Maasse durch zweimaliges halbstündiges Schütteln des Benzols, das erste Mal mit 10, das zweite Mal mit 15 Volumprocenten einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol. Nach dem Abfiltriren des xanthogensauren Kalis wird das Filtrat mit Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen und der Rückstand nach Schütteln mit Gyps (zur Entfernung des Wassers) destillirt. Letzteres geschieht am besten mit einem Dephlegmator, z. B. mit einem Linnemann'schen oder Hempel'schen Aufsatz. Das specifische Gewicht ist nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs niedriger. Nach Nickels wird das specifische Gewicht des Benzols durch 1 Vol.-Proc. Schwefelkohlenstoff um 0,0033, durch 2 Vol.-Proc. um 0,0065, durch 3 Vol.-Proc. um 0,0093 erhöht.

---

[1]) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 79208 (Ausscheidung von Thiophen aus Rohbenzol mittelst Aluminiumchlorid). — [2]) Chem. News 43, 148, 250; (1885), 52, 170.

d) Prüfung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Ein Gehalt an Petroleumkohlenwasserstoffen, welche sich bei der Darstellung des Theers neben Benzol bilden und daher im Rohbenzol finden, aber auch dem Handelsbenzol absichtlich zugesetzt sein können, wird durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nachgewiesen. Das specifische Gewicht der Petroleumkohlenwasserstoffe, welche in dem Rohbenzol vorkommen, ist erheblich niedriger (0,65 bis 0,75) als das des Benzols und dessen Homologen (0,87 bis 0,89). Durch Salpeterschwefelsäure werden die ersteren nicht angegriffen, während das Benzol und dessen Homologen in hochsiedende Nitrokörper übergehen, welche leicht durch Destillation von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen getrennt werden können. Ferner ist zu bemerken, dass Theerasphalt von Benzol und dessen Homologen, aber nicht von Petroleumwasserstoffen gelöst wird.

Verwendung. Das Benzol dient zur Darstellung von Nitrobenzol, Dinitrobenzol und Benzoldisulfosäure resp. der daraus erzeugten Basen und Resorcin, welche Substanzen dann wieder als Ausgangsmaterialien für eine grosse Anzahl von künstlichen Farbstoffen dienen.

100 Thle. Benzol liefern der Theorie nach: 157,6 Thle. Nitrobenzol, 119,2 Thle. Anilin, 215,3 Thle. Dinitrobenzol, 155,1 Thle. Dimethylanilin und 191,0 Thle. Diäthylanilin.

Es findet ferner Anwendung zum Carburiren von Leuchtgas, als Mittel gegen Hautexantheme, Krätze, Parasiten an Hausthieren etc. Ferner als Lösungsmittel von Fetten, Harzen, Guttapercha, Kautschuk, Alkaloïden und wird daher zur Bereitung von Lacken und Firnissen in der sog. chemischen Wäsche und zur Trennung des in ihm löslichen Chinins von dem in ihm unlöslichen Cinchonin benutzt.

Toluol: C_7H_8 = [Benzolring mit —CH_3].

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 31.

Eigenschaften. Farblose, bei 111° siedende Flüssigkeit, welche auch bei — 20° nicht erstarrt. Es besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,872. Löslichkeit und Lösungsvermögen entsprechen denen des Benzols. Bei der Oxydation geht es in Benzoësäure über. Concentrirte Salpetersäure resp. ein Gemenge derselben mit Schwefelsäure verwandelt es je nach Mengenverhältnissen und Temperatur in ein Gemenge der drei Mononitrotoluole resp. der daraus ent-

stehenden Di- und Trinitrotoluole. Chlor verwandelt im Dunkeln oder bei zerstreutem Tageslicht das Toluol in Substitutionsproducte, bei denen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Chlor ersetzt sind, im hellen Sonnenlicht, resp. in der Wärme entstehen Benzylchlorid, Benzalchlorid und schliesslich Benzotrichlorid.

Handelsproduct, Prüfung, Verwendung. Das Toluol findet sich stets in dem Handelsbenzol und macht in den höher siedenden Sorten desselben sogar den Hauptbestandtheil aus. Seine Anwesenheit ist zu der Bereitung einiger Farbstoffe aus dem Rohbenzol, z. B. des **Fuchsins**, nothwendig.

Das Handelstoluol muss gut gewaschen sein und darf sich mit concentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Die Werthbestimmung geschieht durch Destillation und zwar müssen bis 120° von dem rohen Toluol mindestens 90 Proc. überdestilliren. An reines Toluol werden hingegen weit höhere Anforderungen gestellt, und muss dasselbe möglichst von 110 bis 113° überdestilliren (besonders 111 bis 112°).

Toluol findet zu der Darstellung von *Nitrotoluol* und *Toluidin*, von *Benzylchlorid*, *Benzalchlorid*, *Benzotrichlorid* resp. *Benzaldehyd* und *Benzoësäure* Verwendung.

100 Thle. Toluol geben der Theorie nach: 148,9 Thle. Nitrotoluol, 116,3 Thle. Toluidin und 115,3 Thle. Benzaldehyd.

Das Toluol dient ausserdem als Lösungsmittel für Harze und Fette.

Xylol: C_8H_{10}.

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 31.

Das im Steinkohlentheer vorkommende Xylol ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus den drei isomeren Kohlenwasserstoffen:

$C_6H_4(CH_3)_2$ (1,2) (*o*-Xylol), $C_6H_4(CH_3)_2$ (1,3) (*m*-Xylol) und $C_6H_4(CH_3)_2$ (1,4) (*p*-Xylol)

Das Hauptproduct (ca. 60 Proc.) ist das *m*-Xylol; *o*-Xylol und *p*-Xylol finden sich in wechselnder Menge (10 bis 25 Proc.) im Theerxylol.

Eine Trennung der Isomeren wird in der Technik nicht vorgenommen; jedoch werden die daraus hergestellten Amidoxylole (Xylidine) für gewisse Zwecke getrennt (siehe unten).

Die Unterschiede in den Eigenschaften und dem Verhalten der drei isomeren Kohlenwasserstoffe gehen aus folgender Tabelle hervor:

	Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
Schmelzpunkt	flüssig	flüssig	15°
Siedepunkt	141 bis 142°	139°	137,5 bis 138°
Spec. Gew.		0,8668 bei 19°	0,8621 bei 19,5°
oxydirt mit verd. Salpeters. . .	o-Toluylsäure (Schmelzp. 102°)	m-Toluylsäure (Schmelzp. 106°) und	p-Toluylsäure (Schmelzp. 178°) und
oxydirt mit Permanganat . . .	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure
oxydirt mit Chromsäure	wird verbrannt		
Schwefelsäure von 66° B.	eine Sulfosäure	zwei Sulfos.	nicht verändert
„ rauchende	„	„	eine Sulfosäure
Schmelzp. d. Sulfochloride	52°	α) 34° β) flüssig	26°
„ „ Sulfamide .	144°	α) 137° β) 96°	148°

Werthbestimmung des Handelsproductes.

Das Xylol muss gut mit Schwefelsäure gewaschen sein und darf sich daher mit concentrirter Schwefelsäure nur hellbraun färben. Der Siedepunkt des Productes muss ziemlich gedrängt liegen, z. B.:

bis 138°	. . . . . .	10 Proc.
„ 139°	. . . . . .	70 „
„ 140°	. . . . . .	88 „
„ 140,5°	. . . . . .	90 „

Das in dem Xylol vorkommende Thioxen[1]: C_6H_8S, siedet bei 136,5 bis 137,5° und besitzt das spec. Gew. 0,9755 bei 17,5°.

Um den Gehalt des Theerxylols an den drei Xylolen und den neutralen Oelen (Kohlenwasserstoffen der Fettreihe) zu bestimmen, hat J. Levinstein[2]) eine Methode vorgeschlagen, welche sich auf das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure gründet.

Nach Radziszewski und Wispek[3]) lassen sich selbst geringe Mengen von p-Xylol im o- oder m-Xylol leicht erkennen, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einer zur Ueberführung in Xylylenbromide unzureichenden Menge Brom (z. B. 24 Thle. Brom auf 10 Thle. Kohlenwasserstoff statt der berechneten 32 Thle.) behandelt; ist p-Xylol zugegen, so scheidet sich zunächst beim Abkühlen das

---

[1]) Ber. (1885) **18**, 566, 1636, 2252, 2300. — [2]) J. Soc. Chem. Ind. (1884) **3**, 77; Ber. (1884) **17**, 444; Ind. (1884) 163. — [3]) Ber. (1885) **18**, 1280.

bei 143,5° schmelzende *p*-Xylylenbromid in Form eines pulverigen Niederschlages ab.

Den Angaben Levinstein's gegenüber bemerkt A. Reuter (Ber. 17, 2028), dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus *m*-Xylol nicht vollständig entfernt werden, dass aber eine Salpetersäure von derjenigen Concentration, wie sie Levinstein anwendete, auch das *m*-Xylol angreift und zwar zu *m*-Toluylsäure oxydirt. Ferner wird *p*-Xylol schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen (Ber. 18, 2268, 2674). Ein Gehalt der Rohxylole an Xylolparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich. Endlich lassen sich dem Xylolparaffin die letzten Mengen von *p*-Xylol, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.

Naphtalin: $C_{10}H_8$ = [Strukturformel].

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 32.

Eigenschaften. Fast unlöslich in reinem, etwas löslich in alkalischem oder organische Substanzen enthaltendem Wasser. In Ligroïn ist es schwer, in Benzol oder Aether sehr leicht löslich, mit heissem Toluol oder absolutem Alkohol ist es mischbar. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen 5,29 Thle. Naphtalin bei 15°, 100 Thle. Toluol 31,94 Thle. Naphtalin bei 16,5°. Das Naphtalin ist in geschmolzenem Zustande ein gutes Lösungsmittel für Indigo, Schwefel, Phosphor etc. Es bildet aus Alkohol Blättchen oder monokline Tafeln, welche bei 80° schmelzen, und siedet bei 217°. Sein spec. Gew. ist 1,1517 bei 15°; in flüssigem Zustande 0,9774 bei 79,2°. Mit Wasser- oder Alkoholdämpfen leicht flüchtig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich schon langsam. In einer Ammoniakatmosphäre verdampft es leichter als in Luft, Wasserstoff u. s. w. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Natriumbichromat und Schwefelsäure liefert Naphtalin Phtalsäure, mit Chromsäure in Eisessig entsteht *α*-Naphtochinon und Phtalsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure Dinaphtyl und Phtalsäure. Angezündet verbrennt es mit einer leuchtenden, stark russenden Flamme.

Der Kohlenwasserstoff liefert mit einigen Nitrokörpern moleculare Verbindungen, von denen die charakteristische Pikrinsäureverbindung bei 149° schmilzt.

Rauchende Salpetersäure, resp. ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, verwandelt das Naphtalin in Mono-, Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsproducte. Chlor liefert Additionsproducte (darunter das früher für Phtalsäure dargestellte Naphtalintetra-

chlorid) und Substitutionsproducte, Brom nur Substitutionsproducte. Schwefelsäure erzeugt je nach Menge, Concentration oder Temperatur Monosulfosäuren, Disulfosäuren oder Sulfone.

Anwendung. Es dient in der Farbenfabrikation wesentlich zur Bereitung von Phtalsäureanhydrid für Eosine, künstlichem Indigo etc., von Naphtylaminen und von Naphtolen, resp. den daraus hergestellten Sulfonsäuren für Azofarbstoffe, ferner zum Carburiren von Leuchtgas bei der sogenannten Albocarbonbeleuchtung, ausserdem in der Medicin und als insectenvertreibendes Mittel.

Handelsproduct und Prüfung. Das Naphtalin kommt in fast chemisch reinem Zustande in den Handel. Es muss weiss sein und darf sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht schwarz färben. Der Erstarrungspunkt geschmolzenen Naphtalins muss bei 80° liegen. Ausserdem muss das Naphtalin den richtigen Siedepunkt haben, ohne Rückstand flüchtig und frei von Phenolen und Chinolinbasen sein.

Um eine Naphtalinprobe auf ihren Gehalt an Phenolen zu prüfen, werden 1 bis 2 g derselben mit ca. 30 ccm verdünnter Natronlauge gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt von dem erstarrten Naphtalin ab, versetzt das Filtrat mit Bromwasser und Salzsäure. Bei Gegenwart von Phenolen wird nach der Menge derselben eine Trübung oder ein Niederschlag von Bromphenolen erhalten. Chinolinbasen werden nachgewiesen, indem man das Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung in Wasser giesst, das Naphtalin abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht und destillirt. Dabei gehen die Chinolinbasen mit den Wasserdämpfen über und sind leicht an ihrem Geruch zu erkennen.

Anthracen[1]): $C_{14}H_{10}$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch —C(H)— und —C(H)—].

Isolirung aus Steinkohlentheer siehe S. 33.

Eigenschaften. Das Anthracen wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte und auch beim Erwärmen nur wenig aufgenommen, am reichlichsten noch von heissem Benzol, dessen Homologen und von kochendem Eisessig. In Wasser ist es unlöslich.

---

[1]) Das Anthracen und seine Derivate etc. von G. Auerbach (2. Aufl. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1880); Das künstliche Alizarin von C. Graebe und C. Liebermann (Abdruck aus dem Amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873); Dasselbe übersetzt von Prud'homme, Monit. (1879) [3] **9**, 394—428; Anthracen und künstliches Alizarin von A. Kopp, ibid. (1878) [3] **8**, 1147—1168; Ind. (1878) **1**, 405; Jahresber. 1878, 1187; Geschichte des Alizarins und verwandter Farbstoffe von W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) **27**, 572—601, Monit. (1879) [3] **9**, 971—1013; Ind. (1879) **2**, 347.

Versmann[1]), Perkin[2]) und G. v. Becchi[3]) haben die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in verschiedenen Flüssigkeiten bestimmt. Nach ihren Beobachtungen lösen sich in 100 Theilen:

		Thle. Anthracen
Alkohol vom spec. Gew. 0,794 = 100 Gew.-Proc. bei	16°	0,076
" " " " " " " "	78°	0,830
Aether	" 15°	1,175
Schwefelkohlenstoff	" "	1,478
Eisessig	" "	0,444
Chloroform	" "	1,736
Petroleum	" "	0,394
Ligroïn (Siedep. 70 bis 100°)	" "	0,115
Benzol nach Perkin	" "	0,976
" " Versmann	" "	1,661
Toluol	" 16,5°	0,920
"	" 100°	12,940

Es bildet in krystallisirtem Zustande Blättchen oder monokline Tafeln, welche bei 213° schmelzen. Wenige Grade über 360° siedet es ohne Zersetzung. In reinem Zustande ist der Kohlenwasserstoff blendend weiss mit blauvioletter Fluorescenz. Letztere wird schon durch geringe Mengen gelber Beimengungen aufgehoben. Setzt man eine Lösung von gelb gefärbtem Anthracen dem Sonnenlichte aus, so wird es gebleicht und nimmt die blaue Fluorescenz an.

Dabei verwandelt sich der Kohlenwasserstoff in die Paraanthracen[4]) genannte (labile?) Modification, welche von Lösungsmitteln viel weniger als das Anthracen aufgenommen wird. Das Paraanthracen schmilzt erst bei 244° und verwandelt sich dabei wieder in Anthracen. Gegen Salpetersäure oder Brom ist es viel beständiger als Anthracen und wird bei 100° nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure löst es auf und führt es in Anthracen und Anthrachinon über. Chromsäure verwandelt es nur langsam in Anthrachinon. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Paraanthracen nicht.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich Anthracen in Benzol oder in einer bei 30 bis 40° gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer Verbindung von der Formel: $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, welche rothe, glänzende, bei 170° schmelzende Nadeln bildet. Dieselbe ist in Benzol leicht löslich; von Alkohol, Wasser oder Alkalien wird sie schon in der Kälte leicht zerlegt. Oxydationsmittel verwandeln das

---

[1]) Jahresb. f. 1874, 423. — [2]) Ind. (1879) 2, 350. — [3]) Ber. (1879) 12, 1879. Die erheblichen Abweichungen der Beobachtungen von Versmann einerseits und v. Becchi und Perkin andererseits rühren daher, dass die Letzteren mit einem vollständig reinen Anthracen gearbeitet haben. — [4]) Fritzsche, J. pr. Ch. (1867) 101, 333; Gräbe und Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7, 264; E. Schmidt, J. pr. Ch. (1874) N. F. 9, 248.

Anthracen in das leicht zu erkennende Anthrachinon, welches durch Kochen mit Wasser, Zinkstaub und Natronlauge mit rother Farbe in Lösung geht. Chlor und Brom liefern mit Anthracen zuerst Additionsproducte und dann Substitutionsproducte. Mit starker Salpetersäure entsteht zuerst Anthrachinon, dann Dinitroanthrachinon. Löst man Anthracen in concentrirter Schwefelsäure auf, so entstehen zwei isomere Disulfosäuren.

Nachweis und Werthbestimmung.

Anthracen ist durch seinen Schmelzpunkt, seine Schwerlöslichkeit, die charakteristische Pikrinsäureverbindung und seine Ueberführung in Anthrachinon und Alizarin zu erkennen. Im rohen Anthracen wird es am besten durch Verwandlung in Anthrachinon mittelst Eisessig und Chromsäure nachgewiesen und bestimmt. Das Rohanthracen enthält je nach seiner Bereitungsart verschiedene Mengen von Anthracen, die von 30 bis 90 Proc. wechseln können. Ausser Anthracen können in dem Rohanthracen folgende Substanzen vorkommen (siehe nebenstehende Tabelle).

Zur quantitativen Bestimmung des Anthracens behandelte man dasselbe früher mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn u. s. w., trocknete den dabei erhaltenen Rückstand und brachte ihn als Anthracen in Rechnung. Diese Methoden sind jedoch vollständig unbrauchbar, weil die Rohanthracene je nach der Zusammensetzung und der Verarbeitung der Theere, aus denen sie gewonnen wurden, sehr wechselnde Mengen von Anthracen und dessen Begleitern enthalten. Sind in dem Rohmaterial überwiegend leicht lösliche Substanzen vorhanden, so geht viel Anthracen mit in die Lösung, und wird ein zu geringer Gehalt an demselben gefunden. Kommen hingegen grössere Mengen von schwer löslichen Körpern (Carbazole, Chrysen) vor, so ergiebt die Analyse mehr Anthracen, als thatsächlich in dem Rohproduct enthalten ist.

Diejenige Methode, nach welcher heute in den Fabriken der Gehalt eines Rohanthracens an Anthracen bestimmt wird, beruht auf folgenden Principien. Das Anthracen geht bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in das neutrale Anthrachinon über, welches bei der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels und bei 100° durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Die anderen Bestandtheile des Rohmaterials werden durch dasselbe Oxydationsmittel unter den unten folgenden Bedingungen entweder vollständig verbrannt oder in Säuren umgewandelt, welche man dem Reactionsproduct durch Alkalien entziehen kann, oder sie

Bestandtheile des Rohanthracens.

	Formel	Schmelzpunkt Grad	Siedepunkt Grad	Löslichkeit in heissem Alkohol, Benzol etc.	Schmelzpunkt des Pikrats Grad	Oxydationsproduct mit Chromsäure
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	99	280	leicht	123	Naphtalsäure
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113	295	„	82	Diphenylenketon
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100	340	„	143	Phenanthrenchinon und Diphensäure
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238	355	schwer	182	—
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213	360	„	170	Anthrachinon, gegen CrO_3 beständig
Akridin	$C_{13}H_9N$	107	über 360	leicht	—	—
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109	„ 360	„	183	Diphenylenketoncarbonsäure
Pseudophenanthren . .	$C_{16}H_{12}$	115	„ 360	„	147	ein Chinon (Schmelzpunkt 170°)
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149	„ 360	„	217	Pyrochinon
Methylanthracen . .	$C_{15}H_{12}$	200	„ 360	schwer	—	Anthrachinoncarbonsäure (Anthrachinon)
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250	„ 360	„	163	Chrysochinon
Parachrysen (Picen?) .	?	320	„ 360	„	—	—
Phenylnaphtylcarbazol (Chrysogen?)	—	330	„ 360	„	—	$C_{16}H_8O_3$, $C_{16}H_9NO_2$ und Phtalsäure

gehen in chinonartige Körper über, die mit Schwefelsäure bei 100° in Wasser oder Alkalien lösliche Sulfosäuren liefern. Man verfährt z. B. wie folgt. 1 g Rohanthracen wird mit 45 ccm Eisessig in einem Kolben von 500 ccm Inhalt am aufsteigenden Kühler gekocht. Während die Lösung siedet, setzt man innerhalb zweier Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser hinzu. Hierauf kocht man noch zwei Stunden, lässt dann 12 Stunden stehen, mischt das Reactionsproduct mit 400 ccm kaltem Wasser und lässt dasselbe wieder drei Stunden stehen. Dann wird das Anthrachinon abfiltrirt, zuerst mit Wasser, darauf mit kochendem, alkalischem und endlich wieder mit heissem, reinem Wasser ausgewaschen. Man spritzt dann den Niederschlag vom Filter in eine Schale, verdampft das Wasser, trocknet den Rückstand bei 100°, mischt ihn mit 10 Thln. Schwefelsäure von 1,88 spec. Gew. und erhitzt ihn 10 Minuten lang bei 100°. Die so erhaltene Lösung von Anthrachinon wird in eine flache Schale gegossen und 12 Stunden an einen feuchten Ort gestellt, damit sie genügend Wasser anzieht. Dann giesst man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt den ausfallenden Niederschlag von Anthrachinon ab und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dann mit alkalischem und zuletzt mit heissem, reinem Wasser aus. Endlich wird das Anthrachinon in eine tarirte Schale gespritzt, das Wasser verdampft und der Rückstand getrocknet und gewogen. Zur Aschenbestimmung wird das Anthrachinon durch Erhitzen verflüchtigt, die Schale geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Differenz zwischen den beiden Wägungen ergiebt die erhaltene Menge Anthrachinon. Letztere wird, um sie auf Anthracen zu berechnen, mit $\frac{178}{208} = 0,8557$ multiplicirt.

Carbazol lässt sich an der Reaction gegen Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, erkennen, womit es dunkelgrün gefärbt wird.

Phenanthren: $C_{14}H_{10}$ = [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch —CH=CH—].

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für das Phenanthren bilden die leicht in Ligroïn oder Benzol löslichen Antheile des Rohanthracens, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels zunächst der fractionirten Destillation unterworfen werden. Die zwischen 310 bis 340° übergehenden Producte bestehen der Hauptsache nach aus Phenanthren, und kann aus diesen der Kohlenwasserstoff nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich, wenn auch nicht vollständig rein und frei von Anthracen, Fluoren, Akridin und Carbazol dargestellt werden.

Eigenschaften. Das Phenanthren ist unlöslich in Wasser, ziemlich in kaltem (in circa 50 Thln. bei 13 bis 14°), leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol löslich. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,8 Thle. Phenanthren. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° Phenanthren in allen Verhältnissen. Es krystallisirt in reinem Zustande in weissen, schwach bläulich fluorescirenden Blättchen. Es schmilzt bei 100° und siedet bei 340° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Durch Sublimation ist es nur in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Pikrinsäure liefert das Phenanthren in Alkohol oder Benzol eine goldgelbe, bei 145° schmelzende Verbindung: $C_{14}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3.OH$, welche gegen Alkohol ziemlich beständig ist; dieselbe erfordert bei 50° 36 bis 38 Thle. 95 proc. Alkohols zu ihrer Lösung. Wird das Phenanthren mit Oxydationsmitteln behandelt, so geht es zunächst in Phenanthrenchinon, bei weiterer Oxydation in Diphensäure (Diorthodiphenyldicarbonsäure) über. Schwefelsäure verwandelt das Phenanthren in Sulfosäuren. Mit Salpetersäure werden Nitroproducte erzeugt.

Anwendung. Phenanthren wird in der Technik neuerdings in beschränktem Maasse zur Herstellung einiger Farbstoffe benutzt.

Halogenderivate.

Chlorderivate des Toluols.

Der Eintritt von Chlor oder Brom in das Toluol findet successiv statt und zwar je nach den Umständen in den aromatischen Rest oder die Seitenkette. In zerstreutem Tageslichte oder bei völligem Abschluss des Lichtes oder bei Gegenwart von Jod erfolgt stets die Bildung der einfach und mehrfach substituirten Chlortoluole oder Bromtoluole, während in directem Sonnenlichte (oder weniger gut in der Wärme) (bei Abwesenheit von Jod) Benzylchlorid, Benzalchlorid und Benzotrichlorid (resp. Benzylbromid etc.) erhalten werden [Beilstein [1]), Schramm [2])].

1. Benzylchlorid, Chlorbenzyl: $C_7H_7Cl = C_6H_5-CH_2Cl$.

Darstellung. Chlor wird so lange in belichtetes oder siedendes Toluol eingeleitet, bis letzteres so viel zugenommen hat, als die Theorie verlangt (37,5 Proc.). Das Toluol befindet sich gewöhnlich in Glasballons, welche im Chlorcalciumbade erhitzt werden. Man condensirt die Dämpfe durch eine Kühlschlange und leitet die entweichende Salzsäure in Wasser. Das Reactionsproduct wird schliesslich mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und durch Rectification von unverändertem Toluol und höher siedenden chlorreichen Producten getrennt.

---

[1]) Ann. (1866) **139**, 331. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2922; (1885) **18**, 350, 606, 1272.

Farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,11 spec. Gew. (— 15° B.), welche bei circa 179° siedet. Der Geruch ist stechend, die Dämpfe reizen die Schleimhäute auf das Empfindlichste. Beim Erwärmen mit der 20- bis 25 fachen Menge Wasser auf 100 bis 110° oder bei etwa 24 stündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler entsteht Salzsäure und Benzylalkohol (76 Proc. der theoretischen Ausbeute) [Niederist][1]. Schneller erfolgt diese Umwandlung nach Meunier[2]) beim Kochen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat und 8 bis 10 Thln. Wasser. Wird das Benzylchlorid hingegen mit Wasser in einer geschlossenen Röhre auf 190° erhitzt, so entstehen Chloride des Benzyltoluols und kohlenstoffreicherer aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation wesentlich in Benzyltoluol und Anthracen übergehen [Limpricht[3]), van Dorp[4]), Weber und Zincke[5])]. Oxydationsmittel führen das Benzylchlorid zunächst in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über. Rauchende Salpetersäure erzeugt die drei isomeren Nitrobenzylchloride. Wird das Benzylchlorid in der Kälte oder bei Anwesenheit von Jod mit Chlor behandelt, so werden Wasserstoffatome der Phenylgruppe substituirt, in der Wärme oder in directem Sonnenlichte bilden sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid.

Das Benzylchlorid dient zur Darstellung von Bittermandelöl, Benzoësäure, Methyl- und Aethylbenzylanilin; es wird ferner zur Einführung der Benzylgruppe in Farbstoffe benutzt, um dadurch eine andere Nüance hervorzubringen.

Prüfung. Das technische Chlorbenzyl enthält gewöhnlich noch Wasser, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Chlortoluole und öfters auch unverändertes Toluol. Es muss möglichst bei 179° sieden und das richtige specifische Gewicht zeigen. Um zu untersuchen, ob es alles Chlor in der Seitenkette enthält, kocht man die abgewogene Substanz mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Silbernitrat etwa fünf Minuten am Rückflusskühler, filtrirt das gebildete Chlorsilber ab und wägt dasselbe. Dabei wird nur das in der Seitenkette vorhandene Chlor entfernt und in Chlorsilber verwandelt. Ein Gehalt des Benzylchlorids an Benzotrichlorid wird durch Dimethylanilin und Chlorzink nachgewiesen, womit Benzotrichlorid einen grünen Farbstoff erzeugt.

Im Folgenden sind die Resultate einiger Analysen technischer Benzylchloride mitgetheilt.

---

[1]) Ann. (1879) **196**, 353. — [2]) Ber. (1882) **15**, 2909. — [3]) Ber. (1866) **139**, 307. — [4]) Ber. (1872) **5**, 1070. — [5]) Ber. (1874) **7**, 276.

Nr.	Specifisches Gewicht bei 15°	Es gingen von 100 ccm über bis						
		176°	177°	178°	179°	180°	181°	182°
1	1,1125	10	31	58	76	85	90	—
2	1,1085	12	31	58	76	83	87	89
3	1,1175	—	5	22	57	73	81	86
4	1,1085	8	38	74	88	90	—	—
5	1,1110	24	47	65	79	86	90	—
6	1,1110	10	29	59	80	90	—	—
7	1,1020	—	1	33	80	91	94	—

2. Benzalchlorid: $C_7H_6Cl_2$ = C_6H_5—$CHCl_2$,

entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid. Es bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 1,295 spec. Gew. bei 16°, welches bei 206 bis 207° siedet. Bei der Einwirkung von Chlor in der Siedehitze geht es in Benzotrichlorid über. Die Chloratome sind leicht durch andere Atome oder Atomgruppen zu ersetzen. Wird der Körper mit Wasser, Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure behandelt, so entsteht Benzaldehyd.

Zur Prüfung wird der Siedepunkt bestimmt und, wenn nöthig, eine Chlorbestimmung gemacht. Es dient zur Darstellung von Benzaldehyd und Benzoësäure.

3. Benzotrichlorid: $C_7H_5Cl_3$ = C_6H_5—CCl_3,

entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt, und Waschen mit Wasser und kohlensauren Alkalien, Trocknen mit Pottasche und Destillation im Vacuum. Als Nebenproduct bildet sich bisweilen das bei 160° schmelzende Tolantetrachlorid: $C_6H_5 . CCl_2 . CCl_2 . C_6H_5$. Dasselbe stammt wahrscheinlich von der Einwirkung der Metalle der Destillirgefässe auf das Benzotrichlorid her, denn Hanhart[1]) und Onufrowicz[2]) erhielten bei Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid: Tolantetrachlorid und Tolandichloride.

Wasserhelle, stark lichtbrechende, bei 213° siedende Flüssigkeit, welche bei 14° das spec. Gew. 1,38 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. Wird das

[1]) Ber. (1882) 15, 898. — [2]) Ber. (1884) 17, 833.

Benzotrichlorid mit Wasser bei 150° erhitzt, so entsteht Benzoësäure; mit 3 Thln. Schwefelsäure von 4,6 Proc. Wassergehalt wird nach Jenssen Benzoësäureanhydrid gebildet. Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenol erhielt O. Döbner[1]) Benzaurin; ist Zinkoxyd zugegen, so entstehen dagegen Benzoësäurephenyläther: $C_6H_5 . CO . OC_6H_5$, und Benzoylphenol: $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . OH$ [Döbner und Stackmann][2]). Lässt man Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink auf Benzotrichlorid einwirken, so entsteht Malachitgrün.

Das technische Benzotrichlorid wird durch seinen Siedepunkt geprüft. Es enthält gewöhnlich noch Chlor in dem Benzolrest.

Eine Zeit lang diente es zur Darstellung von Malachitgrün. Heute wird es in beschränktem Maassstabe für Chinolinroth verwendet.

```
                               CCl
                         \  /     \  /  \
Dichloranthracen: C14H8Cl2 = |    |      |   |.
                         /  \     /  \  /
                               CCl
```

Darstellung[3]). Das Anthracen, welches zur Bereitung von Dichloranthracen dient, muss möglichst frei von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und Carbazolen sein und wird so gewonnen, dass man entweder die zuerst destillirenden Theile des Rohanthracens verwendet oder das Rohanthracen mit Kali und Kalk mengt und aus eisernen Retorten destillirt (vergl. dazu S. 34). Das erhaltene Destillationsproduct bildet theils ein feines Sublimat, theils eine zusammenhängende, krystallinische Masse von blassgelber Farbe. Es wird, um das eingeschlossene Wasser zu entfernen, zunächst zerkleinert und dann getrocknet. Den schwarzen, kohligen Rückstand in den Retorten lässt man ausbrennen und führt die erhaltene Pottasche wieder in Aetzkali über. Das Anthracen wird entweder direct oder in einer Lösung von Nitrobenzol mit Chlor behandelt. a) Directe Chlorirung. Ein Apparat, welcher für die Chlorirung nach der ersten Methode geeignet ist, wird von Perkin beschrieben. Derselbe besteht aus flachen, parallelepipedischen, aus 20-pfündigem Blei hergestellten Kasten von 10 Fuss Länge, 4½ Fuss Breite und 1½ Fuss Höhe. Je zwei der Kästen sind so mit einander verbunden, dass der Chlorstrom zuerst den einen Kasten von vorn nach hinten durchstreicht, dann in den zweiten gelangt und in diesem von hinten nach vorn geht. Die Kästen, welche zum Einfüllen und Entleeren mit Mannlöchern versehen sind, liegen auf einer mit Eisenplatten bedeckten Dampfkammer, damit ihnen die zur Bildung des Dichloranthracens nöthige Wärme zugeführt wird. Man beschickt jeden Kasten mit 200 kg 40- bis 50-proc. Anthracen, welches man in dünner Schicht ausbreitet, und lässt auf dasselbe während fünf bis

---

[1]) Ber. (1879) **12**. 1462. — [2]) Ber. (1876) **9**. 1918. — [3]) W. H. Perkin, *Journal of the society of arts* (1879) **27**. 587; Monat. scientif. (1879) [3] **9**. 991; Chem. Ind. (1879) **2**. 347. Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl. (1880), S. 33.

sechs Stunden Chlorgas einwirken. Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe schmilzt zu einer dünnflüssigen, schwarzen Masse, und es entwickeln sich grosse Mengen von Salzsäure. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, welche sich bald so vermehren, dass das Product zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach beendigter Einwirkung öffnet man die oberen Mannlöcher, lässt die Salzsäure und unverbrauchtes Chlor durch einen aufgesetzten hölzernen Schornstein in den Kamin treten und entleert dann die Kasten. Das Product wird zunächst mit verdünnter Natronlauge von Salzsäure befreit und dann zwischen Leinentüchern ausgepresst. Hierbei fliesst ein dunkles, dickes Oel (Chloröl) ab, welches wesentlich aus gechlortem Phenanthren besteht, aber auch noch Dichloranthracen und Anthracen in Lösung enthält. Der beim Auspressen erhaltene Rückstand, welcher aus harten, wenig gefärbten, krystallinischen Kuchen besteht, wird zur weiteren Reinigung zerkleinert, mit leichtem Steinkohlentheeröl zusammengerieben und dann nochmals ausgepresst. Man wiederholt dieselbe Operation und treibt schliesslich das anhängende Oel mit Wasserdampf ab. Das Product wird getrocknet und enthält dann etwa 84 Proc. Dichloranthracen. Um das bei dem ersten Abpressen erhaltene Chloröl zu verwerthen, wird dasselbe mit Kalk gemischt und aus eisernen Retorten destillirt. Dabei wird ein festes, etwa noch 25 Proc. Anthracen enthaltendes Destillat gewonnen, aus dem beim Behandeln mit Petroleumäther das Anthracen zurückbleibt. b) Chlorirung des Anthracens in Nitrobenzol. Das Anthracen wird einfacher und glatter in Nitrobenzol (oder Benzol) mit Chlor behandelt. Diese Methode hat den Vortheil, dass man dabei Anthracen von beliebig hohem Gehalt anwenden kann. Je reiner aber ein Anthracen ist, desto besser kann man den Gang der Operation beobachten und desto mehr vermeidet man die Bildung der vielen lästigen, nach der ersten Methode auftretenden Nebenproducte. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass sowohl das Nitrobenzol als auch das Chlor trocken sind, da sich sonst Anthrachinon bildet, ferner darf nicht erwärmt werden, weil sonst Additionsproducte des Dichloranthracens entstehen. Leitet man aber Chlor in das kalte Gemisch von Nitrobenzol und Anthracen, so erwärmt sich ersteres nach und nach. Dabei löst das Anthracen sich auf und scheidet sich als Dichloranthracen wieder ab. Ist genügend Chlor eingeleitet, so lässt man einige Zeit stehen, setzt dann etwas Alkohol hinzu, wodurch noch Dichloranthracen ausgefällt wird, und filtrirt das ausgeschiedene Dichloranthracen ab. Es kann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Es ist leicht in Benzol (in 0,52 Thln. nach Perkin), schwer in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, glänzende, bei 209° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali bleibt es unverändert. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon. Wird das Dichloranthracen bei niedriger Temperatur mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht Dichloranthracendisulfosäure; beim Erwärmen werden Anthrachinondisulfosäure, Salzsäure und schweflige Säure gebildet. Für die Gewinnung der Anthrachinondisulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für Isopurpurin und Flavopurpurin ist, wird das Dichloranthracen im Grossen dargestellt.

Nitroderivate.

Nitrobenzol: $C_6H_5NO_2 =$ [Benzolring mit NO_2].

wurde 1834 von Mitscherlich aus Benzol (aus Benzoësäure) und Salpetersäure zuerst erhalten. Collas brachte es als Mirbanessenz (Mirbanöl) in den Handel; Mansfield liess sich 1847 die Darstellung des Nitrobenzols aus Steinkohlentheerbenzol patentiren.

Darstellung. Das Nitrobenzol und die homologen Nitroverbindungen (Nitrotoluol und Nitroxylol) werden so dargestellt, dass man ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure von 66° B. und concentrirter Salpetersäure von 45° B. in die zu nitrirenden Kohlenwasserstoffe unter Abkühlung und sorgfältigem Umrühren einfliessen lässt. Die Operation wird meistens in gusseisernen Cylindern, seltener in Gefässen von Steingut vorgenommen, welche mit einem Rührwerk versehen sind. Die Grösse der Apparate richtet sich nach der Grösse des Betriebes. Sie fassen meistens 200 bis 400 Liter, so dass 80 bis 100 kg Benzol auf einmal verarbeitet werden können. Man wendet z. B. auf 100 Thle. reines Benzol ein Gemisch von 115 Thln. concentrirter Salpetersäure und 180 Thln. concentrirter Schwefelsäure an und lässt dasselbe langsam und unter Rühren in das Benzol einfliessen. Im Anfange muss hierbei gekühlt werden, was jetzt gewöhnlich dadurch erreicht wird, dass man Wasser über die Apparate rieseln lässt. Gegen Ende der Operation, welche 8 bis 10 Stunden dauert, hört man mit Kühlen auf und lässt die Temperatur auf 90 bis 100° steigen. Bei gut geleiteter Reaction entweichen kaum nitrose Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung lässt man die beiden Flüssigkeitsschichten in einem Reservoir einen Tag lang absitzen und öffnet dann den Hahn des Abflussrohres. Zuerst fliesst die noch ca. 0,55 Proc. Salpetersäure, etwas Nitrobenzol und andere organische Verbindungen enthaltende Säure [Abfallsäure, Rückstandssäure [1])] aus, dann folgt das Nitrobenzol, gemengt mit dem etwa der Reaction entgangenen Benzol. Von letzterem wird das Nitrobenzol, wenn nöthig, durch Einleiten von Wasserdampf befreit, wobei zunächst ein Gemenge von Benzol und Nitrobenzol übergeht, welches bei einer späteren Nitrobenzoldarstellung mit verwendet wird. Das rückständige Nitrobenzol wird mit Wasser sorgfältig gewaschen und kann meistens direct verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt bei reinem Benzol gegen 150 Proc. (berechnet 157 Proc.), bei Rohbenzol gegen 145 Proc. Zur weiteren Reinigung wird das Nitrobenzol schliesslich direct oder besser mit gespanntem Wasserdampf destillirt.

Eigenschaften. Gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch, die bei 206 bis 207° siedet und in der Kälte zu grossen, bei 3° schmelzen-

[1]) Hat ein spec. Gew. von ca. 1,63, dient zur Herstellung von Düngemitteln, Salpetersäure, Eisenbeize etc.; liefert beim Erhitzen bis auf 165° Schwefelsäure, wobei die vorhandene Salpetersäure die organischen Substanzen zerstört. Ber. (1884) 17, Ref. 596.

den Nadeln erstarrt. Spec. Gew. 1,208 bei 15°. Von Wasser wird es nur wenig aufgenommen; in Alkohol, Aether, Benzol, concentrirter Salpetersäure ist es leicht löslich und ist selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für viele, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sonst sehr schwer lösliche oder unlösliche organische Substanzen. Mit Wasserdampf ist es ziemlich leicht flüchtig, so dass 1 Thl. Nitrobenzol mit 6 Thln. Wasser bei 1 Atm. destillirt.

Verhalten. Durch Erhitzen mit Wasser wird es nicht verändert. Von Chlor allein wird das Nitrobenzol bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei Gegenwart von Jod, Eisenchlorid oder Antimonchlorid entsteht vorwiegend *m*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 44,4°), während aus Chlorbenzol und Salpetersäure ein Gemenge[1]) von *o*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 32,5°) und *p*-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) erzeugt wird.

Brom reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nitrobenzol, bei höherer Temperatur entsteht das bei 176° schmelzende Tetrabrombenzol. Gewöhnliche Salpetersäure verändert das Nitrobenzol nicht. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt das Nitrobenzol in ein Gemenge der drei isomeren Dinitrobenzole, von denen die Metaverbindung das Hauptproduct ausmacht.

Gewöhnliche Schwefelsäure löst Nitrobenzol ohne Veränderung. Rauchende Schwefelsäure führt es in *m*-Nitrobenzolsulfosäure über. Schwefelsäurechlorhydrin liefert im Ueberschuss angewendet und in der Wärme nach D. R.-P. 89997 (Dr. Fr. v. Heyden Nachf.) Nitrobenzolsulfochlorid.

Verhalten des Nitrobenzols gegen Reductionsmittel. Zinkstaub und Wasser oder einige neutrale Salze liefern Phenylhydroxylamin[2]): $C_6H_5.NH(OH)$. Alkalische, reducirende Substanzen (alkoholisches Kali, Zinkstaub und Natronlauge, Natriumamalgam) bilden Azoxybenzol, dann Azobenzol und schliesslich Hydrazobenzol; mit sauren Reductionsmitteln wird sogleich Anilin erzeugt.

Durch Elektrolyse einer Lösung von Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure bildet sich (an der Kathode) schwefelsaures Amidophenol, resp. Amidophenolsulfosäure. Als intermediäres Product entsteht wahrscheinlich Phenylhydroxylamin, welches sich in saurer Lösung in *p*-Amidophenol verwandelt: $C_6H_5.NH.OH = C_6H_4(NH_2)OH$.

Die physiologische Wirkung des Nitrobenzols ist von Grandhomme untersucht worden. Hiernach wirken die Dämpfe

---

[1]) Dasselbe lässt sich nach D. R.-P. Nr. 97013 der Chemischen Fabrik Griesheim durch fractionirte Destillation trennen. — [2]) Wohl, D. R.-P. Nr. 84138 und Zusatz D. R.-P. Nr. 84891; vergl. v. Dechend, D. R.-P. Nr. 43230 und D. R.-P. Nr. 89978 von Kalle u. Co.

weit schneller als flüssiges Nitrobenzol, letzteres oft erst 6 bis 24 Stunden nach der Aufnahme des Giftes. Die bei Thierversuchen auftretenden Symptome bestehen in starkem Speicheln, Thränen der Augen, Dyspnoe, Taumel, Schlafsucht ohne Anästhesie, Zuckungen einzelner Muskeln, sowie allgemeinen tonischen und klonischen Convulsionen. Bei den klinischen Fällen klagen die Kranken über Brennen im Munde, Prickeln auf der Zunge, Uebelkeit und Schwindelgefühl. Dabei besteht eine leichte Cyanose der Lippen und des Gesichtes. Die schweren Fälle zeigen ausserdem: Depressionserscheinungen, als Coma, Schläfrigkeit, Angst, Ameisenkriechen unter der Kopfhaut, Ohrensausen, Kopfschmerz, Coordinationsstörungen, als taumelnden Gang, lallende Sprache, Reflexkrämpfe und Convulsionen, livide Färbung der Haut, starken Geruch des Athems und der erbrochenen Massen nach bitteren Mandeln. Nitrobenzol wird innerhalb des Organismus in Anilin umgewandelt.

H a n d e l s p r o d u c t e. Das technische Nitrobenzol enthält ausser dem Mononitrobenzol: $C_6H_5NO_2$, und Nitrothiophen: $C_4H_3S.NO_2$ (Schmelzp. 44°; Siedep. 224 bis 225°), noch die Nitroderivate derjenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich in dem Handelsbenzol finden. Demnach kann es unter Umständen nicht allein Nitrotoluol, resp. die drei isomeren Modificationen desselben, sondern auch Nitroxylole, Nitrotrimethylbenzole u. s. w. enthalten. Für die verschiedenen Zwecke, zu welchen das Nitrobenzol verwendet wird, werden verschiedene Arten des Handelsproductes dargestellt. Dieses geschieht jedoch nicht so, dass man das rohe Nitrobenzol durch fractionirte Destillation in Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. zerlegt, sondern, dass man von verschiedenen Sorten des Handelsbenzols ausgeht und dieselben in die entsprechenden Sorten von Nitrobenzol überführt.

Man unterscheidet die verschiedenen Nitrobenzole des Handels entweder nach dem Zweck, für den sie verwendet werden sollen, und spricht dann von N i t r o b e n z o l f ü r B l a u und S c h w a r z oder N i t r o b e n z o l f ü r R o t h oder nach den Siedepunkten und unterscheidet dann, je nachdem das Nitrobenzol leichter oder schwerer siedet, l e i c h t e s oder s c h w e r e s Nitrobenzol.

1. L e i c h t e s oder r e i n e s N i t r o b e n z o l (Siedep. 205 bis 210°; spec. Gew. 1,2 = 25° B.) wird aus möglichst reinem Benzol bereitet.

2. S c h w e r e s N i t r o b e n z o l oder R o t h n i t r o b e n z o l (Siedep. 210 bis 220°; spec. Gew. 1,18 bis 1,19 = 23° B.) besteht aus Nitrotoluol und Nitrobenzol. Ein Nitrobenzol für Roth zeigte bei der Destillation folgendes Verhalten. Es gingen über:

bis 216°	17 Volumprocente
„ 217°	35 „

bis 218°	. . . .	53 Volumprocente
„ 219°	. . . .	64 „
„ 220°	. . . .	71 „
„ 221°	. . . .	78 „
„ 222°	. . . .	82 „
„ 223°	. . . .	85 „
„ 224°	. . . .	89 „

Die Prüfung des Nitrobenzols geschieht durch Destillation.

Verwendung. Das möglichst reine Nitrobenzol (Nitrobenzol für Blau und Schwarz) dient vor Allem zur Darstellung reinen Anilins (für Anilinblau und Anilinschwarz) und zur Indulindarstellung. Ausserdem wird es zur Chinolinbereitung, zur Gewinnung von Dinitrobenzol (für Azofarbstoffe) und Azobenzol, resp. Benzidin verwendet. In der Parfümerie, besonders für Seifen, dient das reine, mit Wasserdampf destillirte und oft noch durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Kaliumdichromat und Schwefelsäure) oder Erhitzen mit Aetznatron sorgfältig gereinigte Nitrobenzol an Stelle des theureren Bittermandelöls (Benzaldehyds). Es wird dann als künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl oder Mirbanessenz bezeichnet. Das aus 30- bis 40-procentigem Benzol erhaltene nitrotoluolhaltige Nitrobenzol (Nitrobenzol für Roth) dient zur Darstellung von Fuchsin.

Dinitrobenzole.

Die drei der Theorie nach möglichen Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2$, bilden sich gleichzeitig bei der Einwirkung von starker, heisser, concentrirter Salpetersäure oder eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auf Benzol oder Nitrobenzol. In dem Gemenge der drei Isomeren macht das *m*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 89,8°) das Hauptproduct aus, während das *o*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 118°) und das *p*-Dinitrobenzol (Schmelzp. 171 bis 172°) nur in kleiner Menge vorhanden sind.

Wird das Rohproduct, welches bei der Darstellung des *m*-Dinitrobenzols (siehe unten) entsteht, aus Alkohol umkrystallisirt, so wird sofort reines *m*-Dinitrobenzol in Krystallen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten. Destillirt man aus den Mutterlaugen den grössten Theil des Alkohols ab, so kann man nach dem Erkalten noch neue Mengen von *m*-Dinitrobenzol gewinnen. Das Filtrat von demselben setzt nach längerem Stehen Krystallkrusten ab, aus denen durch Behandeln mit Alkohol *p*-Dinitrobenzol isolirt werden kann. Entfernt man aus der Lösung, welche nach dem Abfiltriren dieser Krusten erhalten wird, den Alkohol und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus 25-procentiger Essigsäure um, so gewinnt man schliesslich *o*-Dinitrobenzol. Letzteres ist mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Von den drei isomeren Dinitrobenzolen findet nur die Metaverbindung Anwendung in der Technik und zwar zur Darstellung

von *m*-Nitranilin und *m*-Phenylendiamin für Chrysoïdin und Bismarckbraun und andere Azofarbstoffe. Es dient ausserdem zur Herstellung von Sprengstoffen.

m-Dinitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_2$ = [Benzolring mit NO_2 in 1- und 3-Stellung].

Darstellung. Man behandelt Benzol (resp. Nitrobenzol) mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure (resp. Salpeter) und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Die Operation wird in denselben Apparaten vorgenommen, in welchen man das Benzol in Nitrobenzol umwandelt: es muss jedoch eine Einrichtung getroffen sein, das Reactionsproduct von aussen erhitzen zu können. Man verfährt z. B. so, dass man in

100 kg Benzol eine Mischung von
100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

einfliessen lässt, nach Beendigung der Reaction die Säuren entfernt, das rückständige Nitrobenzol mit einem Gemenge von

100 kg Salpetersäure (40° B.) und
156 kg Schwefelsäure (66° B.)

zusammenbringt und eine Zeit lang gelinde erwärmt. Man lässt das gebildete Reactionsproduct noch in warmem Zustande abfliessen und wäscht es wiederholt mit warmem und kaltem Wasser. In der Technik wird es nicht weiter gereinigt. Es bildet gelbe, krystallinische Stücke, welche neben den drei Isomeren öfters noch Nitrobenzol enthalten. Seine Prüfung geschieht durch Schmelzpunktbestimmung.

Eigenschaften. Fast farblose Nadeln, die bei 89,8° schmelzen und schwer in kochendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich sind; Alkohol von 24° löst $^1/_{17}$ seines Gewichtes, kochender löst es in jedem Verhältniss. Es siedet bei 297° unzersetzt.

Reductionsmittel führen das *m*-Dinitrobenzol zunächst in *m*-Nitranilin, dann in *m*-Phenylendiamin über. Wird *m*-Dinitrobenzol in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit neutralen Sulfiten gekocht, so entsteht nach dem D. R.-P. 86 097 von R. Nietzki *m*-Nitranilinsulfosäure.

Bei starker und andauernder Nitrirung geht das Dinitrobenzol in das bei 122° schmelzende 1.3.5-Trinitrobenzol über, welches nach dem D. R.-P. 77 353 der Chemischen Fabrik Griesheim technisch aus der bei 210° schmelzenden Trinitrobenzoësäure (aus Trinitrotoluol) dargestellt wird.

Nitrotoluole.

Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Toluol werden zunächst die drei isomeren Modificationen des Mononitrotoluols,

$C_6H_4(NO_2)CH_3$, gebildet, und zwar hauptsächlich Ortho- und Paranitrotoluol, in wesentlich geringerer Menge Meta-nitrotoluol.

Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden Hauptproducte entstehen, hängt von der Concentration der Salpetersäure und von der Temperatur ab. Hierüber liegen folgende Angaben[1]) in der Literatur vor. Nach Rosenstiel sollen als Grenze 64,8 Proc. *p*-Nitrotoluol von dem ganzen Nitrotoluol entstehen, wenn die Concentration der Säure sich der Formel HNO_3 nähert, hingegen 66,7 Proc. *o*-Nitrotoluol, wenn die Salpetersäure kaum mehr einwirken will. Es soll dabei eine Säure von der Formel $(HNO_3)_2 + 3H_2O$ erhalten werden, welche Toluol nicht mehr nitrirt. Girard und de Laire, E. Nölting und Forel theilten mit, dass beim Nitriren des Toluols mit Salpetersäure allein vorwiegend Para-nitrotoluol (etwa 66 Proc.), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (etwa 60 bis 66 Proc.) Ortho-nitrotoluol gebildet wird. Um eine reichliche Menge von *p*-Nitrotoluol zu erhalten, soll man sich einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,47 bedienen, welche von den nitrosen Dämpfen befreit ist, und die Nitrirung unter 30° vornehmen.

Darstellung von *o*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluol. 10 Thle. Toluol werden im Nitrobenzolapparate mit 10 Thln. Salpetersäure von 44° B. und 15 Thln. Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren und Abkühlung zusammengebracht. Die Operation dauert bei 100 kg Toluol ca. 12 Stunden. Sie ist gut verlaufen, wenn das erhaltene Nitrotoluol ein spec. Gew. 1,165 (gleich 20° B.) zeigt. Die Ausbeute beträgt ca. 140 Proc. Das Rohproduct wird, wie beim Nitrobenzol angegeben, zuerst mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen, durch Einleiten von Wasserdampf von der Hauptmenge des nicht umgewandelten Toluols befreit und durch eine Kältemischung abgekühlt. Dabei scheidet sich das *p*-Nitrotoluol krystallinisch aus. Aus der Lösung wird durch fractionirte Destillation im Vacuum mit einer Colonne das *o*-Nitrotoluol herausdestillirt[2]).

o-Nitrotoluol bildet eine bei 218 bis 219° siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen auf — 10,5° erstarrt. Es besitzt bei 15° das spec. Gew. 1,168. Durch Chromsäure wird *o*-Nitrotoluol nicht in *o*-Nitrobenzoësäure verwandelt, sondern wird vollständig verbrannt. Letztere entsteht jedoch durch Oxydation des *o*-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat. Lässt man Brom auf *o*-Nitrotoluol, welches auf 170° erhitzt ist, einwirken, so entsteht Dibrom-*o*-Amidobenzoësäure. Leitet man Wasserdampf von 100° in *o*-Nitrotoluol, so gehen mit 1 kg dieses Dampfes 30 g *o*-Nitrotoluol über.

o-Nitrotoluol dient zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Toluidin und Tolidin.

---

[1]) Wurtz, Dictionnaire 3, 492, 493; Ber. (1885) 18, 2872. — [2]) Ueber die Trennung von *o*- und *p*-Nitrotoluol durch fractionirte Reduction vergl. die Patente Nr. 78002 und 92991.

p-Nitrotoluol: $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ [CH₃ oben, NO₂ unten am Benzolring],

bildet farblose Prismen, welche bei 54° schmelzen und bei 234° unzersetzt destilliren. Chlor verwandelt es bei Gegenwart von Jod in *p*-Nitrobenzylchlorid. Alkoholische Lauge liefert complicirte Condensationsproducte, welche Azoxyderivate des Stilbens und Dibenzyls sind. Durch Reduction entsteht *p*-Toluidin, durch Oxydation mit Chromsäure *p*-Nitrobenzoësäure. Im Organismus wirkt es nicht giftig.

Mit 1 kg Wasserdampf von 100° gehen 20 g *p*-Nitrotoluol über.

Nitrobenzylchloride.

Wird Benzylchlorid unter starker Abkühlung (bei — 15°) nitrirt, so entsteht fast nur *p*-Nitrobenzylchlorid. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man nach Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser neben der in fester Form sich abscheidenden *p*-Verbindung noch eine grössere Menge einer öligen Flüssigkeit. Dieselbe enthält neben Benzylchlorid die drei isomeren Nitrobenzylchloride und zwar im Wesentlichen die *o*-Verbindung.

o-Nitrobenzylchlorid: [Benzolring mit CH_2Cl oben, NO_2 rechts oben],

bildet dicke, rhombische, bei 47° schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Permanganat geht es in *o*-Nitrobenzaldehyd bezw. *o*-Nitrobenzoësäure über.

p-Nitrobenzylchlorid: [Benzolring mit CH_2Cl oben, NO_2 unten],

entsteht ausser durch Nitriren von Benzylchlorid auch durch Einwirkung von trockenem Chlor auf mit einigen Procenten Jod versetztes *p*-Nitrotoluol, das auf 185 bis 190° erhitzt ist. Es ist in siedendem Aether oder Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln oder perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 71° schmelzen. Alkoholisches Kali führt es bei gelinder Temperatur in Dinitrostilben über. Durch Kochen mit Bleinitrat, Kupfernitrat oder anderen Nitraten wird es in *p*-Nitrobenzaldehyd umgewandelt. Anilin liefert *p*-Nitrobenzylanilin.

Dinitrotoluole.

Beim Nitriren der Mononitrotoluole entstehen Dinitrotoluole und zwar aus:

o-Nitrotoluol: α- und β-Dinitrotoluol,
m-Nitrotoluol: γ-Dinitrotoluol (Schmelzp. 60°),
p-Nitrotoluol: α-Dinitrotoluol.

Von diesen Verbindungen findet nur das α-Dinitrotoluol in der Technik Anwendung.

α-Dinitrotoluol: $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NO_2)$ [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NO_2 (ortho) und NO_2 (para)],

entsteht, wenn man Toluol, *o*- oder *p*-Nitrotoluol, resp. ein Gemenge beider mit Salpeter oder Salpetersäure und Schwefelsäure warm nitrirt. Aus Toluol bilden sich neben dem festen α-Dinitrotoluol ca. 7 Proc. einer flüssigen, durch Abpressen zu entfernenden Verbindung, welche aus Mononitrotoluolen (wesentlich *m*- und *p*-), α-Dinitrotoluol, dem bei 61,5° schmelzenden β-Dinitrotoluol und etwas Trinitrotoluol (Schmelzp. 81°) besteht; bei niedriger Temperatur entsteht mehr von den flüssigen Verbindungen. Aus *o*- und *p*-Nitrotoluol entsteht nahezu reines α-Dinitrotoluol.

Darstellung aus *p*-Nitrotoluol[1]. Man lässt zu 100 Thln. *p*-Nitrotoluol eine Mischung von 75 Thln. Salpetersäure von 91 bis 92 Proc. HNO_3 und 150 Thln. Schwefelsäure von 95 bis 96 Proc. H_2SO_4 in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einfliessen. Hierbei wird die Temperatur durch Kühlen des Nitrirgefässes so geregelt, dass sie sich zwischen 60 und 65° bewegt, wobei das Ganze immer flüssig bleibt. Sobald alle Nitrirsäure eingelaufen ist, erhitzt man eine halbe Stunde auf 80 bis 85° und trennt dann nach dem Erkalten die noch etwa 5 Proc. HNO_3 enthaltende Abfallsäure vom Rohproduct. Dasselbe bildet direct nach dem Entsäuern eine durchaus krystallinische Masse vom Erstarrungspunkt 69,5°, welche vollkommen frei von Mono- und Trinitrotoluol ist. Isomere entstehen nicht, Oxydationsproducte sehr wenig. Die Ausbeute beträgt 130 statt 132,5 Proc.

α-Trinitrotoluol: $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ [Strukturformel: Benzolring mit CH_3, O_2N und NO_2 (beide ortho) und NO_2 (para)],

entsteht durch Kochen von α- oder β-Dinitrotoluol mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure.

[1] C. Haeussermann, Zeitschr. ang. Ch. (1891), S. 661.

Darstellung[1]): 1 Thl. 1, 2, 4-Dinitrotoluol wird in der Wärme in 4 Thln. Schwefelsäure (95 bis 96 Proc. H_2SO_4) gelöst und unter guter Abkühlung mit 1.5 Thln. Salpetersäure (90 bis 92 Proc. HNO_3) behandelt, dann unter gelegentlichem Umrühren auf 90 bis 95° erwärmt. Die anfangs klare Lösung beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet auf der Oberfläche ein hellgelbes Oel ab, dessen Masse sich allmählich vermehrt. Die Reaction ist von einer geringen Gasentwickelung begleitet, und beendet, sobald letztere aufhört, was nach vier bis fünf Stunden der Fall ist. Man lässt erkalten und wäscht den Rückstand nach Abziehen der etwa 8 Proc. HNO_3 enthaltenden Abfallsäure mit heissem Wasser und sehr verdünnter Sodalösung. Ausbeute 105 Thle. Trinitrotoluol aus 100 Thln. Dinitrotoluol vom Erstarrungspunkt 79. Technisches Dinitrotoluol vom Schmelzp. 60 bis 64° giebt 10 Proc. weniger Ausbeute.

Eigenschaften. Löst sich bei 22° in ca. 61, bei 58° in 10 Thln. Alkohol von 98 Proc. und krystallisirt in bei 81,5° schmelzenden Krystallen.

Nitroxylole.

Die sechs der Theorie nach möglichen Mononitroxylole: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NO_2\end{matrix}\right.$, sind bekannt. Davon entstehen wenigstens fünf durch Nitriren des rohen Xylols, denn *o*-Xylol liefert für sich nitrirt zwei, *m*-Xylol ebenfalls zwei, α- und β-, und *p*-Xylol ein Mononitroxylol.

Das Nitriren des Rohxylols geschieht wie das des Benzols oder Toluols. Das sechste Nitroxylol (γ-Nitro-*m*-Xylol) wird aus der Acetverbindung des α-Amido-*m*-xylols dargestellt.

Die Eigenschaften der sechs Nitroxylole gehen aus folgender Tabelle hervor.

Mononitroxylole.

Derivat des		Constitution			Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
		CH_3	CH_3	NO_2			
o-Xylols	α	1	2	4	29°	258°	1,139 bei 30°
	β	1	2	3	flüssig	250°	—
m-Xylols	α	1	3	4	2°	238°	1,126 bei 17,5°; 1,135 bei 15°
	β	1	3	2	flüssig	225°	1,112 bei 15°
	γ	1	3	5	75°	263°	—
p-Xylols		1	4	2	flüssig	239°	1,132 bei 15°

[1]) C. Haeussermann, Zeitschr. ang. Ch. (1891), S. 508, 661.

Trinitrobutyltoluol: $C_6(NO_2)_3(CH_3)C(CH_3)_3$ [Strukturformel: Benzolring mit NO_2, CH_3, NO_2, $C(CH_3)_3$, O_2N],

entdeckt von A. Baur[1]), entsteht bei starker Nitrirung von Butyltoluol und kommt wegen seines Moschusgeruches als „künstlicher Moschus“ oder „Musc Baur“ in den Handel. Für Frankreich wird es in Giromagny, für die übrigen Länder in Mülhausen i. E. durch die *Société des produits chimiques de Thann et de Mulhouse* dargestellt.

Darstellung. Das durch Erhitzen von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid erhaltene Butyltoluol: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\,CH_3 \\ [3]\,C(CH_3)_3 \end{cases}$ — das Isobutylbromid geht hierbei in tertiäres Butylbromid über, neben Butyltoluol entstehen noch homologe Verbindungen und Condensationsproducte — wird langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht eines Gemenges von 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Thle. rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Anhydridgehalt eingetragen. Man erwärmt die Mischung ungefähr acht bis neun Stunden auf dem Wasserbade und giesst in Wasser. Das so erhaltene Trinitrobutyltoluol ist noch nicht ganz rein.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt es in gelblichweissen, bei 96 bis 97° schmelzenden Nadeln. Mit Wasserdampf ist es nur wenig flüchtig. Das Handelsproduct enthält nur ca. 20 Proc. Trinitrobutyltoluol, der Rest ist Acetanilid.

α-Nitronaphtalin: $C_{10}H_7 . NO_2$ = [Strukturformel: Naphtalinring mit NO_2],

entdeckt 1835 von Laurent.

Darstellung. 250 kg destillirtes und dann fein gemahlenes Naphtalin, welches geeigneter ist als der sublimirte Kohlenwasserstoff, werden in ein Gemenge von 200 kg Salpetersäure von 40° B., 200 kg Schwefelsäure von

---

[1]) Ber. (1891) **24**, 2836; (1895) **28**, Ref. — D. R.-P. Nr. 47599 vom 3. Juli 1888 und Zusätze D. R.-P. Nr. 62362, vergl. Friedl. III, 878; Nr. 72998, 77299, 84336, 86447, 87130, 90291, 94019, 99256; dem Trinitrobutyltoluol ähnlich verhält sich das bei 110° schmelzende Trinitrobutylxylol, welches auch stark nach Moschus riecht. Zum Unterschiede davon zeigt das Trinitrobutylbenzol keinen Geruch nach Moschus; Ber. (1894) **27**, 1610.

66° B. und 600 kg Abfallsäure von der vorhergehenden Operation unter Umrühren während eines Tages eingetragen, wobei die Temperatur auf 45 bis 50° gehalten wird. Der nach dem Ablassen erhaltene und von der Abfallsäure befreite Kuchen von Nitronaphtalin wird durch Auskochen mit Wasser in verbleiten Bütten von anhängender Säure befreit und schliesslich durch Zufluss von kaltem Wasser unter stetem Rühren granulirt (Witt[1]).

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol. 100 Thle. Alkohol (von 87,5 Proc.) lösen bei 15° 2,81 Thle. Nitronaphtalin. Lange, feine, gelbe, glänzende, bei 61° schmelzende Nadeln; Siedep. 304°. Das spec. Gew. beträgt 1,331 bei 4°. Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure geht es in die bei 212° schmelzende Nitrophtalsäure über. Saure Reductionsmittel verwandeln es in α-Naphtylamin.

Dinitronaphtaline.

Beim Nitriren von α-Nitronaphtalin mit Salpeterschwefelsäure unter gewöhnlichen Bedingungen entsteht ein Gemenge von 1,5-(α-) und 1,8-(β-)Dinitronaphtalin. Wird Nitronaphtalin (52 Thle.) in einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (600 Thln.) gelöst, mit Nitrirsäure (75 Thle. von 25,5 Proc. HNO_3) bei 0° nicht übersteigender Temperatur behandelt, so entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 96 227 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning $\alpha_1\beta_2$-(γ-)Dinitronaphtalin.

Nur das α- und β-Dinitronaphtalin haben bis jetzt technische Bedeutung und zwar das erste zur Darstellung von Alizarinschwarz (Naphtazarin) und α-Diamidonaphtalin, das zweite zur Darstellung von Echtschwarz B resp. BS.

Darstellung. Man lässt 100 g Naphtalin mit 310 ccm roher Salpetersäure einen Tag stehen, fügt dann 160 ccm Schwefelsäure hinzu und erhitzt das Gemenge einen Tag auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa vorhandenes Mononitronaphtalin zu entfernen. Hierauf wird der Rückstand mit kaltem Aceton ausgewaschen und dann so lange wiederholt mit Aceton ausgekocht, bis der Schmelzpunkt auf 210 bis 212° gestiegen ist. Hierdurch wird das 1,8-Dinitronaphtalin entfernt. An Stelle des Acetons kann man auch Chloroform, Benzol oder Eisessig anwenden. Schliesslich wird das zurückbleibende 1,5-Dinitronaphtalin aus Xylol umkrystallisirt.

---

[1]) Ind. (1887) **10**, 216; daselbst findet sich auch die Beschreibung des Nitrirapparates und der Herstellung krystallisirten Nitronaphtalins. Um Schwefelsaure zu sparen, empfiehlt Tryller in seinem D. R.-P. Nr. 100 417 die Nitrirung von Naphtalin auf elektrolytischem Wege.

1,5-Dinitronaphtalin: [Strukturformel: Naphtalinring mit NO_2 oben und NO_2 unten],

ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Benzol löslich. In allen übrigen üblichen Lösungsmitteln ist es kaum löslich, ebenso auch in kalter, roher Salpetersäure. Aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln, welche bei 217° schmelzen. Bei der Reduction mit Schwefelammonium geht es zuerst in Nitroamidonaphtalin (Schmelzp. 118 bis 119°), dann in 1,5-Naphtylendiamin (Schmelzp. 189,5°) über.

Wird das 1,5-Dinitronaphtalin in 5 bis 10 Thle. schwach rauchende Schwefelsäure bei 40 bis 50° eingetragen, so wandelt es sich nach D. R.-P. Nr. 91391 der Badischen Anilin- und Sodafabrik in einen, in Alkalien mit gelber Farbe löslichen, schwefelfreien Körper um. Durch weiteres Nitriren entstehen Tri- und Tetranitronaphtaline[1]).

1,8-Dinitronaphtalin: [Strukturformel: Naphtalinring mit NO_2 NO_2 oben],

krystallisirt in rhombischen, bei 170° schmelzenden Tafeln. Es ist in Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere 1,5-Derivat. 100 Thle. Chloroform lösen bei 19° 1,096 Thle., 100 Thle. Alkohol (von 88 Proc.) 0,1886 Thle. Gegen schwach rauchende Schwefelsäure verhält sich das 1,8-Dinitronaphtalin nach D. R.-P. Nr. 90414 der Badischen Anilin- und Sodafabrik analog wie das isomere 1,5-Derivat.

Mit verdünnten Lösungen von Schwefelnatrium entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 84989 der Badischen Anilin- und Sodafabrik das Echtschwarz B. Durch Nitriren entstehen höhere Nitroderivate des Naphtalins[2]).

Primäre Amine.

Monamine.

Die Eigenschaften der wichtigsten primären Monamine, der daraus hergestellten Acetyl- und Benzoylverbindungen, sowie der Phenole sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Vergl. besonders W. Will, Ber. (1895) 28, 367 und die daselbst angeführte Literatur. — [2]) Vergl. W. Will, Ber. (1895) 28, 370.

Base	Formel	Schmelz-punkt	Siede-punkt	Specifisches Gewicht	Acetylverbindung		Schmelz-punkt der Benzoyl-verbindung	Phenol	
					Schmelz-punkt	Siede-punkt		Schmelz-punkt	Siede-punkt
		Grad	Grad		Grad	Grad	Grad	Grad	Grad
Anilin	C_6H_7N	— 8	182	1,024 (17,5°)	115	295	163	42	182
o-Toluidin	C_7H_9N	fl.	199	1,0037 (15°)	110	296	?	32	188
m-Toluidin	C_7H_9N	fl.	201	0,998 (25°)	65,5	303	?	fl.	201
p-Toluidin	C_7N_9N	42,8	198	0,969 (41°)	153	306	155	36	199
α-*o*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	49	221,5	1,0755 (17,5°)	99	?	?	62	225
β-*o*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	fl.	223	0,991 (15°)	134	?	?	75	218
α-*m*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	fl.	212	0,9184 (25°)	129	?	192	28	216,5
β-*m*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	fl.	214,5	?	176,5	?	?	74,5	212
γ-*m*-Xylidin	$C_8H_{11}N$	fl.	222	0,9721 (15°)	140,5	?	?	68	219,5
p-Xylidin	$C_8H_{11}N$	15,5	215	0,980 (15°)	139,5	?	?	74.5	211,5
Mesidin	$C_9H_{13}N$	fl.	233	0,963	216	?	204	69	219,5
Pseudocumidin . . .	$C_9H_{13}N$	68	235	?	164	?	?	73	232
α-Naphtylamin . . .	$C_{10}H_9N$	50	300	?	160	?	156	94	279
β-Naphtylamin . . .	$C_{10}H_9N$	112	294	?	132	?	142	123	285

Anilin: C_6H_7N = $C_6H_5 \cdot NH_2$ (Benzolring mit NH_2),

wurde im Jahre 1826 von Unverdorben in Erfurt bei der Destillation von Indigo erhalten und als Krystallin bezeichnet, weil es mit Schwefelsäure und Phosphorsäure gut krystallisirende Salze liefert. 1834 entdeckte es Runge im Steinkohlentheer und gab ihm den Namen Kyanol, da es mit Chlorkalklösung eine blaue (κυάνεος) Färbung annimmt. Von Fritzsche wurde es 1840 bei der Destillation der braunen, aus Indigo und Aetzkali oder Aetznatron entstehenden Zersetzungsproducte erhalten und Anilin (von Indigofera Anil; *añil*, span. = Indigo; *nila* bedeutet im Indischen Blau) genannt. Erdmann zeigte in demselben Jahre, dass das Anilin mit Unverdorben's Krystallin identisch ist. Ferner erhielt Zinin 1842 bei der Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium eine Base, die er als Benzidam beschrieb; diese Base erkannte Fritzsche 1842 als mit Anilin identisch. Endlich zeigte A. W. Hofmann 1843, dass das aus Steinkohlentheer isolirbare Kyanol mit Krystallin, resp. mit Anilin und Benzidam identisch ist, und untersuchte sehr genau diese Base und deren Abkömmlinge. Damals war das Anilin kein sehr zugängliches Ausgangsmaterial. Noch 10 Jahre später schrieb Strecker in seinem kurzen Lehrbuch der Chemie: „Man stellt es (das Anilin) am leichtesten aus Indigo dar, indem man denselben in concentrirte Kalilauge einträgt, die Lösung eindampft und den Rückstand in eisernen Retorten destillirt.“

Im Grossen wird das Anilin erst seit 1856 gewonnen, seitdem es Perkin gelungen war, den ersten Farbstoff, das Mauveïn, aus demselben darzustellen. Man isolirte es anfangs aus dem Steinkohlentheer, erst später wurde es durch Reduction des Nitrobenzols erhalten. Die anfangs fabrikmässig aus (rohem) hochnitrirtem Benzol dargestellten Anilinöle waren noch ziemlich unrein und enthielten ausser Anilin und Toluidinen in den Nachläufen (queues d'aniline) Phenylendiamin, Toluylendiamin, Xenylamin (Monamidodiphenyl) und andere Basen (A. W. Hofmann, C. Loring Jackson). Das aus reinem Benzol erzeugte reine Anilin wurde im Grossen zuerst in der Fabrik von Coupier, seit dem Jahre 1870 auch in vielen anderen Fabriken hergestellt. Die tägliche Production an Anilinöl soll betragen in:

Deutschland	20 000 kg,
Frankreich	6 000 „
England	4 000 „
	30 000 kg.

Darstellung. Das Anilin wird jetzt ausschliesslich aus Nitrobenzol dargestellt. Je reiner das letztere, resp. das als Ausgangsmaterial gewählte Benzol ist, ein desto reineres Anilin wird erhalten. Am geeignetsten zur Bereitung eines fast chemisch reinen Anilins ist das aus Benzoësäure oder Isatin gewonnene Benzol, jedoch kommt auch das aus reinem Benzol aus Steinkohlentheer gewonnene Product dem reinen Anilin sehr nahe. Für die Darstellung im Grossen hat sich die Reduction des Nitrobenzols mit Eisen und Salzsäure (seit 1864) als das vortheilhafteste Verfahren bewährt. Die Operation wird in gusseisernen, mit Rührapparaten versehenen Cylindern vorgenommen, welche jetzt meistens aus drei Stücken (und zwar die obere Hälfte aus einem, die untere aus zwei) bestehen. Diese Einrichtung ist getroffen, um die untere Hälfte des Apparates, welche bald von der Salzsäure durchgefressen wird, erneuern zu können und so die Anschaffung eines vollsändig neuen Apparates zu vermeiden. Die Verhältnisse, in denen die einzelnen Bestandtheile angewendet werden, sind in den verschiedenen Fabriken nicht gleich, auch bei der weiteren Verarbeitung des Reactionsproductes finden Unterschiede statt, je nachdem die directe Destillation desselben oder das Uebertreiben des Anilins mit Wasserdampf vorgezogen wird. Im Allgemeinen unterscheidet man zwei Methoden. Nach dem älteren französischen Verfahren wird das Reactionsproduct über freiem Feuer direct oder nach Zusatz von Kalk aus eisernen Retorten (Gasretorten) destillirt. Das am meisten verbreitete englische Verfahren, welches hier näher beschrieben wird, beruht darauf, dass die Reduction und Destillation des Anilins in ein und demselben Apparate vorgenommen wird. Die Apparate besitzen gewöhnlich eine Höhe von 2 m, einen Durchmesser von 1 bis 1,6 m und ein Gewicht von 6000 bis 7000 kg. In ihrem Deckel befinden sich die nöthigen Oeffnungen für den Rührer, das Dampfrohr (falls die Rührwelle nicht hohl ist), das Kühlrohr und eine durch Holzstopfen verschliessbare Oeffnung zum Eintragen der Materialien; am Boden ist eine Oeffnung zum Entfernen der Eisenrückstände vorhanden. Man bringt z. B. zunächst 40 Thle. Wasser, 25 Thle. gemahlene Gusseisenspäne und 8 bis 10 Thle. Salzsäure in den Apparat und lässt unter Umrühren 100 Thle. (gewöhnlich 400 bis 600 kg) Nitrobenzol einfliessen. Zum Einleiten der Reaction leitet man Dampf ein und unterhält dieselbe dann während acht Stunden durch allmähliches Eintragen (Füttern) von 75 Thln. angenässter Gussspäne. Das Eintragen des Eisens darf nicht zu schnell geschehen, damit nicht ein Theil des schon gebildeten Anilins weiter — zu Benzol und Ammoniak — reducirt wird, aber auch nicht zu langsam, damit das Gemisch immer genügend warm bleibt. Man wartet gewöhnlich mit dem Eintragen neuer Materialien so lange, bis die anfangs auftretende stürmische Reaction etwas nachgelassen hat. Schliesslich werden noch 10 bis 20 Thle. trockner Eisenspäne zugesetzt. Das während der Operation mit den Wasserdämpfen entweichende Nitrobenzol wird durch einen Kühler verdichtet und in den Cylinder zurückgeführt. Ist die Gesammtmenge des Nitrobenzols in Anilin übergeführt, so wird das letztere nach Zusatz von Kalkmilch oder gelöschtem, gesiebtem Kalk mit gespanntem Dampf übergetrieben (ausgedampft). Das Destillat, welches durch eine Kühlschlange geleitet wird, trennt sich in zwei Schichten, nämlich in Anilin und eine wässerige Lösung von Anilin in Wasser (Anilinwasser), welche durch Abheben oder Ablassen von einander geschieden werden. Das ca. 2 bis 3 Proc. Anilin enthaltende Anilinwasser bildet die obere Schicht und wird zum Speisen der Dampfkessel, welche den Dampf zum Uebertreiben des Anilins

liefern, verwendet. In Fabriken, welche mehrere Anilinsorten darstellen, hat man dann auch verschiedene Dampfkessel, Leitungen etc. zum Destilliren von Anilin für Roth oder von Anilin für Blau. Das Anilin wird durch Destillation aus schmiedeeisernen Kesseln, eventuell unter Zuhülfenahme vom Vacuum gereinigt. 100 Thle. Nitrobenzol liefern gegen 67 Thle. Anilin (berechnet 75,6 Thle.). Die Eisenrückstände bestehen aus metallischem Eisen, aus den Oxyden und Chloriden des Eisens, Kalk und aus vielen theerigen Stoffen. Sie werden verhüttet, auf Eisenvitriol resp. mit Abfallsäure auf Eisenbeize (vergl. D. R.-P. Nr. 52803 von Th. Peters in Chemnitz) verarbeitet, gemischt mit Magnesiacement für künstliche Steine verwendet, ferner der Kalk-Magnesiacementmasse zugesetzt, aus welcher die basischen Ziegel für den Entphosphorungsprocess des Eisens nach Thomas hergestellt werden u. s. w.

Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer empfahl in ihrem deutschen Patente Nr. 70333 vom 9. März 1893, die Eisenrückstände durch Reduction in Eisen von schwammartiger Form zu verwandeln und diesen Eisenschlamm von Neuem zur Reduction der Nitroverbindungen zu benutzen.

Eigenschaften. Farbloses, eigenthümlich riechendes, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew. 1,026 bei 15°, welches in einer Kältemischung fest wird und bei — 8° schmilzt; Siedep. 182°; mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; 100 Thle. Anilinwasser enthalten bei 16° 3,11 Proc., bei 56° 3,58 Proc., bei 82° 5,18 Proc. Anilin. In einer 50-proc. Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser ist es in allen Verhältnissen löslich.

Anilin ist leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen und den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Es ist selbst ein gutes Lösungsmittel für viele sonst schwer lösliche Substanzen, z. B. für Indigblau oder Anilinblau; es löst ferner leicht Campher, Colophonium, Schwefel, Phosphor, hingegen nicht Kautschuk und Copal. Das Anilin besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Angezündet brennt sein Dampf mit russender Flamme. Es ist ein sehr reactionsfähiger Körper, dessen Umwandlungen genauer, wie von irgend einer Base, studirt worden sind.

Physiologische Wirkungen. Anilin coagulirt Eiweiss; es ist ein starkes Gift, dessen Wirkung sich speciell im Nervensystem äussert. Seine Salze sind weniger giftig als die freie Base. In den leichtesten Fällen von Anilinvergiftung, wie man solche an heissen Tagen in den Reductionsräumen nicht selten beobachtet, überfällt den Arbeiter ein Zustand, welcher einer leichten Trunkenheit gleicht. Der Gang ist taumelnd, die Sprache schwerfällig, der Kopf eingenommen, der Lippensaum ist bläulich, die Gesichtsfarbe fahl, der Appetit fehlt vollständig. Manchmal — in besonders leichten

Fällen — empfinden die Arbeiter von ihrer Intoxication mit Anilin gar nichts, und nur die Umgebung, speciell die Aufseher, welche in dieser Richtung instruirt sind, erkennen die Intoxication an dem Blauwerden der Lippen. Günstig bei Anilinvergiftungen wirkt der Gebrauch eines salinischen Laxans (Bittersalz oder Karlsbader Salz). Entschieden ungünstig und die Symptome steigernd ist der Genuss von Alkohol. Bei ernsteren Fällen (z. B. bei Durchtränkung der Kleider mit Anilin) wird die Farbe der Lippen dunkelblau, selbst schwarz. Der Gang wird so unsicher und der Schwindel so stark, dass der Kranke zu Boden stürzt. In diesen Fällen sind Reizmittel in Form von Uebergiessungen oder der innerlichen Anwendung von Aether, Tinct. Moschi etc. indicirt.

Handelsproduct. Den beiden Nitrobenzolen entsprechend kommen zwei Sorten Anilin in den Handel, welche als Anilin für Blau und Anilin für Roth unterschieden werden. Das aus technisch reinstem Benzol hergestellte Anilin für Blau besteht zum grössten Theile aus Amidobenzol, enthält jedoch immer etwas Wasser, und öfters auch Benzol, Nitrobenzol, Ammoniak und schwefelhaltige Substanzen (Amidothiophen?). Die Summe der Verunreinigungen beträgt ausser Wasser gewöhnlich kaum 0,5 Proc.

Erkennung und Bestimmung. Das Anilin wird leicht durch seinen Siedepunkt, sein specifisches Gewicht, Verhalten seiner wässerigen Lösung gegen Chlorkalk (violette Färbung) und am Schmelzpunkte der Acetylverbindung erkannt.

Von dem Blauanilin müssen bei der Destillation nach der S. 36 angeführten Methode mindestens 90 Proc. bis 182° übergehen. Eine Verunreinigung des Anilins mit Nitrobenzol oder Kohlenwasserstoffen ist leicht nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, wenn man eine abgemessene Menge Anilin in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Messcylinder mit verdünnter Salzsäure schüttelt. Hierbei bleiben Nitrobenzol und die Kohlenwasserstoffe ungelöst und können zu genauerer Untersuchung der sauren Lösung durch Aether entzogen werden. Die ersten Antheile des mit Wasserdampf destillirten und dann fractionirten Anilins enthalten noch grössere Mengen (bis ca. 3 Proc.) Wasser. Hierauf ist bei der Analyse durch Destillation Rücksicht zu nehmen, und sind eventuell dergleichen Oele mit festem Kalihydrat zu trocknen. Im Folgenden sind die Resultate der Destillationen einiger Muster Blauöl gegeben. Es gingen über von 100 ccm:

Specifisches Gewicht bei 15°	I. 1,027	II. 1,0265	III. 1,027	IV. 1,026	V. 1,027
bis 180°	3	—	—	2	—
„ 181°	6	3	—	2,5	—
„ 181,5°	10	11	7	9	6
„ 182°	77	55	96	90	95
„ 182,5°	90	90	—	—	—

Anwendung. Das Blauanilin dient zur Darstellung von Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Methylbenzylanilin, Aethylbenzylanilin, Chinolin, Chinaldin, Phenylhydrazin, Diphenylamin, Sulfanilsäure, Indulin, Anilinsalz, Anilinschwarz, Fuchsin (resp. Pararosanilin), Anilinblau, Amidoazobenzol, Diazobenzolsalzen für einige Azofarbstoffe etc.

Die Versendung des Anilins geschieht in eisernen Fässern oder Flaschen.

Salze. Das Anilin ist eine ziemlich starke Base, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze von dem Typus der Ammoniaksalze liefert. Es erzeugt auch, wie das Ammoniak, mit einigen Metallsalzen Doppelsalze. Seine wässerige Lösung zeigt allerdings nur sehr schwach alkalische Reaction; letztere ist nur durch sehr empfindliche Pflanzenfarben, z. B. den Farbstoff der Dahlia, welchen sie in Grün verwandelt, nachzuweisen; rothes Lackmuspapier wird hingegen nicht gebläut und Curcumapapier nicht gebräunt. In der Hitze treibt es das Ammoniak aus seinen Salzen aus, doch werden die Anilinsalze in der Kälte durch Ammoniak zersetzt und unter Abscheidung freien Anilins in Ammoniaksalze verwandelt. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden erleiden, so weit es bekannt ist, durch freies Anilin keine Veränderung, aus Eisen- und Thonerdesalzen werden durch wässerige Anilinlösung Eisenoxyd und Thonerde gefällt. Die Anilinsalze reagiren auf Lackmus[1]) sauer und greifen Metalle stark an. Ihre Lösungen färben einen Fichtenspan gelb.

[1]) Vergl. Ber. (1883) **16**, 315. Nach Lunge [Dingl. (1884) **251**, 40] ist Methylorange für Anilinsalze neutral, Anilin zeigt die Reaction der Basen. Ganz ebenso verhalten sich *o*- und *p*-Toluidin, Xylidin, *m*- und *p*-Phenylendiamin. Beim Titriren werden mit Anilin und *o*-Toluidin keine brauchbaren Resultate erhalten, weil der Farbenübergang nicht scharf ist. Bei *p*-Toluidin (gelöst in 25 Proc. Alkohol) ist der Farbenübergang jedoch sehr scharf und das Resultat zeigte 97 bis 99 Proc. der Theorie an. Chinolin zeigte ziemlich scharfen Uebergang und die genauesten Resultate.

Um freies Anilin in der Lösung eines Anilinsalzes zu erkennen, setzt man eine säurefreie Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu. Letztere wird durch freies Anilin grünlichbraun gefärbt, während sie durch Anilinsalze unverändert bleibt. Zur Erkennung der freien Säure im salzsauren Anilin dient Fuchsinpapier, welches durch eine neutrale Lösung jenes Salzes nicht verändert, durch freie Säure jedoch entfärbt wird.

Salzsaures Anilin (Anilinsalz).

Das salzsaure Anilin: $C_6H_5 . NH_2 . HCl$, wird im Grossen in folgender Weise dargestellt. Man mischt in thönernen Töpfen von 100 bis 350 kg Inhalt 100 Thle. reines Anilin und 130 bis 135 Thle. Salzsäure und lässt das Gemenge so lange stehen, bis es erkaltet ist und keine Krystalle mehr absetzt. Die Mutterlauge wird abgelassen, die Krystalle werden mittelst einer Centrifuge abgeschleudert und in einer Trockenkammer oder auf erwärmten Bleiplatten vollständig getrocknet. Die beim Ausschleudern ablaufenden Laugen werden eingedampft. Beim Erkalten bilden sich wieder Krystalle, welche gleichfalls ausgeschleudert und getrocknet werden. Aus den zuletzt bleibenden Laugen wird das Anilin mit Kalk abgeschieden und durch Destillation mit Dampf übergetrieben. Das salzsaure Anilin krystallisirt in grossen, meist etwas grau gefärbten Blättern oder in Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol löslich, bei 192° schmelzbar und bei höherer Temperatur unverändert flüchtig sind. Es geht mit vielen Metallchloriden Doppelverbindungen ein, von denen das Platindoppelsalz: $(C_6H_5 . NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, und das weniger beständige Golddoppelsalz gelbe Nadeln bilden.

Das salzsaure Anilin findet in grossen Massen Anwendung zur Darstellung von Anilinschwarz. Von dem technischen Präparat wird verlangt, dass es möglichst weisse, grosse Krystallblätter bildet. Gewöhnlich ist es durch oberflächliche Oxydation etwas grünlichgrau gefärbt. Die wässerige Lösung darf nicht sauer reagiren. Bei der Analyse ist der Wassergehalt zu bestimmen. Es enthält bisweilen etwas Salmiak oder Kochsalz, welche beim Auflösen des Anilinsalzes in absolutem Alkohol zurückblieben. Wird der Rückstand vorsichtig erhitzt, so sublimirt der Salmiak. Dabei zurückgebliebenes Kochsalz wird gewogen.

Das salpetersaure Anilin: $C_6H_5 . NH_2 . HNO_3$, krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln oder concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei etwa 190° Zersetzung erleiden und dabei unter anderen Producten Nitranilin liefern (Béchamp).

Das neutrale schwefelsaure Anilin: $(C_6H_5.NH_2)_2.H_2SO_4$, bildet eine in Wasser und Alkohol schwer, in Aether unlösliche Verbindung, welche bei höherer Temperatur (auch beim Kochen mit Anilin) in Sulfanilsäure übergeht. Seine Unlöslichkeit in Aether wird bei der Trennung von Anilin und Methylanilin benutzt.

Das saure Sulfat: $C_6H_7N.H_2SO_4$, ist sehr leicht zersetzlich.

Das essigsaure Salz konnte bisher nicht in Krystallen erhalten werden.

Das oxalsaure Anilin: $(C_6H_5.NH_2)_2H_2C_2O_4$, ist schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich, leicht in den heissen Lösungsmitteln, und bildet schöne Prismen.

Phenylurethan: $C_6H_5.NH.CO.OC_2H_5$,

entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf Anilin und wird durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes rein dargestellt. Weisse, bei 50° schmelzende Krystalle, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Der Körper findet unter dem Namen Euphorin als Antipyreticum und Antirheumaticum Anwendung, wird auch bei Geschwüren und Brandwunden verwendet.

Formanilid: $C_6H_5.NH.COH$,

aus Anilin und Ameisensäure oder Ameisensäureäthyläther, ferner durch rasches Destilliren von Anilin mit Oxalsäure (neben anderen Producten) entstehend, bildet bei 46° schmelzende Krystalle, welche als Analgeticum und Antipyreticum empfohlen worden sind.

Acetanilid: $C_6H_5-NH.CO.CH_3$.

Das Acetanilid oder Phenylacetamid[1]) entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder einfacher von Eisessig auf Anilin, beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit essigsaurem Natron etc.

---

[1]) Gerhardt, Ann. (1853) **87**, 164. Theoretisches über die Acetanilidbildung vergl. Ber. (1882) **15**, 1615, 2237, 2866.

Darstellung: a) Man kocht gleiche Mengen Anilin und Eisessig sieben bis acht Stunden am Rückflusskühler und destillirt sodann das Reactionsproduct. Das bis 220° Uebergehende wird besonders aufgefangen, wieder sieben bis acht Stunden am Rückflusskühler erhitzt und nochmals destillirt. Das über 220° übergehende Product besteht zum grössten Theile aus Acetanilid und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in reinem Zustande dargestellt. Aus 1 kg Anilin und 1 kg Eisessig werden nach diesem Verfahren 1350 g Acetanilid erhalten.

b) Wendet man einen Ueberschuss von Anilin an, so wird der Eisessig besser ausgenutzt. Man erhitzt z. B. 10 Thle. Anilin mit 5 Thln. Eisessig am Rückflusskühler oder im Autoclaven zehn bis zwölf Stunden und treibt nach beendigter Einwirkung das unveränderte Anilin mit Wasserdampf ab.

c) Matheson u. Co. haben in ihrem D. R.-P. Nr. 98070 vorgeschlagen, Acetanilid durch Erhitzen von 1 Thl. Anilin mit $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Thln. Essigsäure von 50 Proc. bei 150 bis 160° im Autoclaven herzustellen.

Das Acetanilid ist schwer in kaltem (in 194 Thln. bei 15°), leichter in kochendem Wasser (in 18 Thln.), Alkohol (in 3,5 Thln.), Aether und Theerölen löslich und bildet aus Wasser weisse, glänzende, bei 115° schmelzende Krystallblätter. 1 Liter Wasser löst bei 15° 6,87 g; aus 1 Liter kochendem Wasser krystallisiren nach dem Erkalten auf 15° 38,53 g, aus 1 Liter kochendem Benzol krystallisiren nach dem Erkalten ca. 100 g Acetanilid. Aus Benzol krystallisirt das Acetanilid am schönsten und zwar in Prismen. Es siedet bei 295°. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder alkoholischer Natronlauge oder Kalilauge wird es in Anilin und Essigsäure zerlegt. Salpetersäure verwandelt es zunächst in Wasser und ein Gemenge von *o*-Nitroacetanilid (Schmelzp. 78°), und *p*-Nitroacetanilid (Schmelzp. 207°), bei weiterem Nitriren in Dinitroacetanilid (Schmelzp. 120°). Brom führt es — am leichtesten und bequemsten in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff — zuerst in *p*-Bromacetanilid (Schmelzp. 165°), welches unter dem Namen Antisepsin als Antipyreticum und Sedativum empfohlen wird, über; bei der weiteren Einwirkung von Brom entsteht Dibromacetanilid (Schmelzp. 146°) und schliesslich Tribromacetanilid (Schmelzp. 232°). Das dem letzteren entsprechende Tribromanilin (Schmelzp. 118°) wird unter dem Namen Bromamid als Antineuralgicum empfohlen. Lässt man Natrium auf in Xylol gelöstes Acetanilid einwirken, so wird ein Wasserstoffatom in dem letzteren durch Natrium ersetzt. Das so gebildete Natriumacetanilid: $C_6H_5 . N \begin{cases} Na \\ CO . CH_3 \end{cases}$, geht mit Jodmethyl in Acetylmethylanilin und Jodnatrium über.

Seitdem 1886 das Acetanilid durch einen Zufall (Verwechselung mit Naphtalin) als ein ausgezeichnetes Antipyreticum erkannt worden war, findet es jetzt in reinstem Zustande unter der Bezeichnung

Antifebrin ausgedehnte Anwendung (in Pulverform) als Arzneimittel und zwar als Antipyreticum und Antirheumaticum. Grösste Einzelgabe 0,5 g, grösste Tagesgabe 4 g. Im Organismus von Pflanzenfressern geht es in *p*-Amidophenol, von Fleischfressern in *o*-Carbamidophenol: $C_6H_4<{N \atop O}>C.OH$, über.

Aehnlich wie das Acetanilid wirkt physiologisch das daraus mit Acetylchlorid entstehende Diacetanilid: $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$, welches aus Ligroïn in bei 37° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Acetanilid dient ausserdem in grossen Mengen zur Darstellung von *p*-Nitranilin (s. u.).

Nitraniline.

In der Technik kommen *m*- und *p*-Nitranilin zur Verwendung.

m-Nitranilin: (Benzolring mit NH_2 und NO_2 in *m*-Stellung).

Darstellung. Dinitrobenzol wird in der Art reducirt, dass nur eine Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt wird. Man kann sich dabei sowohl des Eisens und der Salzsäure, als auch des Schwefelammoniums oder des Zinnchlorürs, resp. Zinns und Salzsäure (in alkoholischer Lösung) bedienen.

a) Eisen und Salzsäure oder Essigsäure. Die Anilinölfabrik von A. Wülfing[1]) empfiehlt das folgende Verfahren. 84 kg Dinitrobenzol werden mit 3 kg 30 procentiger Salzsäure oder mit den entsprechenden Mengen 30-procentiger Essigsäure oder 45-procentiger Schwefelsäure und 10 Liter Wasser auf 100° erwärmt und bei gutem Umrühren sehr allmählich mit 90 kg feinem Eisenpulver versetzt. Gleichzeitig mit dem Eisen werden 40 Liter Wasser so zugegeben, dass mit den letzten Portionen Eisen auch das letzte Wasser zufliesst. Man rührt alsdann noch eine halbe Stunde nach und bindet die Salzsäure an Alkali. Das Reactionsproduct enthält neben dem Eisenrückstand das *m*-Nitranilin, etwas unverbrauchtes Dinitrobenzol und ein wenig *m*-Phenylendiamin. Die Menge des letzteren ist bei gut geleiteter Reduction geringer als 1 Proc. des angewandten Dinitrobenzols. Man giebt zu den Reactionsproducten 50 Liter heisses Wasser, kocht unter Umrühren auf, setzt dann noch 50 Liter kaltes Wasser zu und filtrirt das Wasser ab, sobald die Temperatur der Masse auf 50° gesunken ist. Diese Operation wiederholt man ein- bis zweimal. Nachdem man auf diese Weise das *m*-Phenylendiamin entfernt hat, extrahirt man den Rückstand mit heissem Benzol, Toluol, Xylol oder Gemischen dieser Kohlenwasserstoffe, aus welchen Lösungsmitteln beim Erkalten direct schönes, reines *m*-Nitranilin

[1]) D. R.-P. Nr. 67 018 vom 2. Mai 1891.

vom Schmelzp. 110° ausfällt. Das Dinitrobenzol bleibt in Lösung, da es schon von kaltem Benzol, Toluol, Xylol etc. reichlich aufgenommen wird. Das von den Krystallausscheidungen abgelassene Benzol, Toluol etc. wird ohne Weiteres von Neuem zum Extrahiren benutzt, und zwar so oft, bis das Dinitrobenzol sich genügend angereichert hat. Alsdann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit etwas Salzsäure aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter bleibt das wiedergewonnene Dinitrobenzol zurück, während das Filtrat salzsaures *m*-Nitranilin enthält, woraus man die Base mit Alkali fällt.

b) Schwefelammonium[1]. In einer ungefähr $^1/_4$ Liter fassenden Kochflasche übergiesst man 20 g *m*-Dinitrobenzol mit 75 g Alkohol von 90 Proc., fügt 13 g concentrirtes Ammoniak hinzu und leitet in das breiige Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln Schwefelwasserstoff ein. Allmählich geht alles Dinitrobenzol in Lösung; wenn die braunroth gefärbte Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, erhitzt man sie, wobei sich reichliche Mengen von Schwefel abscheiden; nach dem Erkalten wird sie von Neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wiederum erhitzt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff unter zeitweisem Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit muss so lange fortgesetzt werden, bis der Kolben an Gewicht um 12 g zugenommen hat. Versetzt man nun das Reactionsproduct mit einer genügenden Menge Wasser, so fällt das gebildete *m*-Nitranilin röthlichgelb gefärbt aus. Zu seiner Reinigung zieht man den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure aus, dampft die filtrirten sauren Auszüge etwas ein, wobei sich häufig noch etwas Dinitrobenzol niederschlägt, fällt die filtrirte Flüssigkeit mit concentrirtem Ammoniak und krystallisirt den gelb gefärbten Niederschlag aus siedendem Wasser unter Benutzung eines Heisswassertrichters. — 20 g *m*-Dinitrobenzol geben ca. 13 g *m*-Nitranilin, d. h. 82 Proc. der theoretischen Menge.

c) Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür in alkoholischer Lösung[2]. Man löst *m*-Dinitrobenzol (1 Thl.) in heissem Alkohol, setzt Zinn (1 Thl.) zu und leitet Salzsäure ein. Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, während welcher sich das Zinn auflöst. Man verdampft bis nahezu zur Trockne, setzt Wasser zu, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat stark ein und fällt mit Lauge.

$$p\text{-Nitranilin: } C_6H_4 \begin{cases} [1] \; NH_2 \\ [4] \; NO_2 \end{cases}.$$

Darstellung. a) Aus Acetanilid. E. Nölting und A. Collin[3], welche für die Darstellung des *p*-Nitranilins die erste technisch brauchbare Vorschrift gaben, lösen das Acetanilid zunächst in Eisessig. Dieses ist unnöthig, da gut getrocknetes und fein gemahlenes, resp. gesiebtes Acetanilid sich bei einer Temperatur von ca. 40° gut unter Umrühren in concentrirter Schwefelsäure von 66° B. löst. Man verfährt z. B. nach Pokorny[4] in folgender Weise:

---

[1] Muspratt und A. W. Hofmann, Ann. (1846) **57**, 215; Beilstein und Kurbatow, Ann. (1875) **176**, 44; S. Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate (1890), 2. Aufl., S. 92. — [2] Aug. Kekulé, Chemie der Benzolderivate, S. 147; vergl. Anschutz und Heusler, Ber. (1886) **19**, 2161. — [3] Ber. (1884) **17**, 262. — [4] Bull. Mulh. 1894, p. 280.

40 kg Acetanilid gut getrocknet und gemahlen werden nach und nach in 80 kg Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren gelöst. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt schnell; sie darf 50° C. nicht übersteigen. Zum Nitriren lässt man eine Mischung von

36 kg HNO_3 von 36 bis 37° B. und
40 kg H_2SO_4 von 66° B.

in die Lösung des Acetanilids einlaufen. Während der Nitrirung wird abgekühlt, so dass die Temperatur auf 40 bis 50° im Inneren der Flüssigkeit bleibt.

Die Operation dauert vier bis fünf Stunden, man fährt fort zu rühren und abzukühlen, bis das Thermometer constant bleibt.

Am anderen Morgen giesst man in die Flüssigkeit, welche ca. 200 kg wiegt, 200 Liter warmes Wasser. Man erhält einen gelben Niederschlag ohne theerige Partikel, wenn die Nitrirung gut verlaufen ist.

Zur Entacetylirung erwärmt man mit Dampf oder im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung.

Man lässt die Flüssigkeit bis 50° abkühlen und giesst sie dann auf 200 kg Eis. Es bildet sich ein Niederschlag von Orthonitranilin. Man filtrirt, wäscht und presst ab.

Die Mutterlaugen, welche das ganze *p*-Nitranilin enthalten, werden mit 180 kg Natronlauge von 36° B. versetzt. (Mit Eis abgekühlt, um es nicht über 30° steigen zu lassen.) Ausbeute 25 Proc. *o*-Nitranilin und 60 Proc. *p*-Nitranilin.

b) Aus Benzylidenanilin[1]. 18,1 kg Benzylidenanilin werden in 70 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, wobei man die Temperatur bis auf 50° steigen lässt; dann wird abgekühlt und mit einem Gemisch von 10,8 kg Salpetersäure von 40° B. und der gleichen Menge Schwefelsäure zwischen 5 und 10° nitrirt. Nach kurzem Stehenlassen wird die Masse in einem Kessel mit ca. dem gleichen Volum Wasser versetzt und aus der heiss gewordenen Flüssigkeit der abgespaltene Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand giebt nach dem Erkalten (oder Abkühlen durch Zusatz von Eis) beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Krystallbrei von *p*-Nitranilin. Die Ausscheidung wird durch Abstumpfung eines grösseren Theils der Säure mit Alkali eine vollständige. Das ausgeschiedene Product ist reines *p*-Nitranilin; aus Alkohol umkrystallisirt zeigen alle Krystallisationen bis zu denen der letzten Mutterlauge den Schmelzp. 148° des *p*-Nitranilins. Die Ausbeute entspricht über 90° der Theorie. Der Benzaldehyd, der nur mit ganz geringen Verlusten wieder gewonnen wird, kann sofort zur Darstellung von *p*-Nitranilin wieder verwendet werden.

Eigenschaften der Nitraniline.

	Ortho-nitranilin	Meta-nitranilin	Para-nitranilin
Schmelzpunkt	71,5°	114°	147°
Siedepunkt	—	285°	—
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	92 bis 93°	150°	208°

[1] Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 72173 vom 26. November 1892.

	Ortho-nitranilin	Meta-nitranilin	Para-nitranilin
Löslichkeit in Wasser . . .	—	in 600 Thln. H_2O bei 18,5°; leicht in kochendem H_2O	in 45 Thln. H_2O von 100° und 1250 Thln. H_2O von 12° löslich
Löslichkeit in Alkohol . . .	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich
Flüchtigkeit mit Wasserdampf	flüchtig	flüchtig	nicht flüchtig
Krystallform	—	—	gelbe Nadeln
Dissociation der salzsauren Salze durch Wasser [1]) . .	63,8 Proc.	3.4 Proc.	13,1 Proc.

Technisch werden nur *p*-Nitranilin und *m*-Nitranilin verwendet. Di- und Trinitranilin finden keine technische Verwendung.

Toluidine.

Die drei Monoamidotoluole (Toluidine) sind in ihrer Bildung und in ihrem Verhalten ganz analog dem ihnen homologen Anilin. Da das rohe, durch Nitriren von Toluol erhaltene Nitrotoluol der Hauptsache nach aus einem Gemenge von *o*- und *p*-Nitrotoluol besteht, und nur wenig *m*-Nitrotoluol enthält, so ist das daraus durch Reduction mit Eisen und Salzsäure nach dem Anilinverfahren bereitete Toluidin hauptsächlich ein Gemenge von *o*- und *p*-Toluidin mit wenig *m*-Toluidin. Die reinen Toluidine werden durch Reduction der entsprechenden reinen Nitrotoluole dargestellt.

In der Technik kommen nur *o*-Toluidin und *p*-Toluidin in Betracht, welche heute in fast chemisch reinem Zustande in den Handel kommen. Daneben giebt es noch andere Handelsproducte, welche theils Gemenge der drei Isomeren unter einander, theils mit Anilin sind.

```
               CH3
              /  \ NH2
o-Toluidin:  |    |     .
             |    |
              \  /
```

bildet in reinem Zustande eine farblose, bei 199° siedende Flüssigkeit von 1,0145 spec. Gew. bei 0,8°, 1,0037 bei 15°, 0,9978 bei 21,8° und 0,998 bei 25,5°, welche bei — 20° noch nicht fest wird. Es bräunt sich an der Luft. Das *o*-Toluidin löst sich in Wasser ungefähr in demselben Verhältniss wie Anilin. Mit 1 kg Wasserdampf von 100° gehen 34 g *o*-Toluidin über (Witt). Selbst in kleiner Menge lässt es sich scharf erkennen, wenn man 1 g des zu unter-

---

[1]) Vergl. Lellmann, Ber. (1884) 17, 2719.

suchenden Gemisches der Basen in Aether auflöst und zu dieser Lösung zuerst das gleiche Volumen Wasser, dann 5 ccm Chlorkalklösung setzt. Bei Anwesenheit von Anilin färbt sich die wässerige Schicht violett. Man hebt den Aether ab, versetzt mit Wasser und etwas Säure und schüttelt. Ist *o*-Toluidin zugegen, so färbt sich die wässerige Schicht roth, wie eine Kaliumpermanganatlösung. Bei Gegenwart von *p*-Diamidotoluol giebt eine schwach saure Lösung von *o*-Toluidin mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Diese Reaction ist nach Nietzki sehr scharf und noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 sichtbar. Auf diese Weise kann in allen Anilinen des Handels und selbst in dem aus Indigo *o*-Toluidin nachgewiesen werden. Salpetrige Säure verwandelt das freie *o*-Toluidin in ein Amidoazotoluol; die Salze des *o*-Toluidins gehen mit salpetriger Säure in die entsprechenden Salze des *o*-Diazotoluols über, woraus durch Kochen mit Wasser *o*-Kresol erhalten wird. Chromsäure verwandelt das *o*-Toluidin in eine dem Anilinschwarz ähnliche Substanz und in Toluchinon (Schmelzp. 67°). Durch Schwefelsäure wird es in Sulfosäuren verwandelt.

Salze. Die Salze des *o*-Toluidins reagiren wie die Anilinsalze sauer.

Das Sulfat: $(C_7H_9N)_2 . H_2SO_4$, bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft bald violett bis grün färben. Die wässerige Lösung wird rasch roth. Es ist in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether unlöslich. 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 21,5° 1,6 Thle., 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 7,8 Thle. Salz.

Das Nitrat krystallisirt in Blättchen. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol. 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser lösen bei 19,2° 10,01 Thle. Es ist ebenso wie das Pikrat schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen des Anilins.

Das salzsaure Salz: $C_7H_9N . HCl + H_2O$, bildet dicke, durchsichtige Krystalle, die sich leicht färben. Aus 1108 g *o*-Toluidin und 885 ccm Salzsäure von 1,18 spec. Gew. krystallisirten 1380 g salzsaures *o*-Toluidin aus (Theorie: 1486 g). Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und absolutem Aether. Alkohol von 86 Proc. löst ein ihm gleiches Gewicht des Salzes. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 37,4 Thle.

Das neutrale Oxalat: $(C_7H_9N)_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,38 Thle., 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) lösen bei 21° 2,63 Thle., 100 Thle. käuflicher Aether lösen bei 21° 0,65 Thle., wasserfreier Aether 0,4 Thle.

Acet-*o*-toluidin: $C_6H_4 \begin{cases} [1] CH_3 \\ [2] NH . CO . CH_3 \end{cases}$,

bei 110° schmelzende Nadeln (aus Benzol). Siedep. 296°. — Aus 1 Liter kochendem Wasser krystallisiren beim Erkalten auf 15°: 30 g, gelöst bleiben 10 g. Hunden eingegeben verwandelt es sich nach Jaffé und Hilbert[1]) — analog wie Acetanilid — in *o*-Carbamidokreosol: $CH_3 . C_6H_3 <_{O}^{N}> C . OH$.

[1]) Zeitschr. phys. Ch. (1888) 12, 295.

aber ohne einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Körperwärme auszuüben. Der Körper wird als Antipyreticum benutzt, soll weniger giftig sein als Acetanilid und die Temperatur stärker als dieses herabsetzen. Grösste Einzelgabe 0,5 g, grösste Tagesgabe 4 g.

p-Toluidin: (Benzolring mit CH_3 oben und NH_2 unten),

wird von Wasser wenig (von 285 Thln. bei 11,5°), leicht hingegen von Alkohol, Aether und Benzol gelöst und bildet farblose, bei 45° schmelzende, blätterige Krystalle; es siedet bei 198°. Mit 1 kg Wasserdampf von 100° gehen 33 g *p*-Toluidin über. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Das Paratoluidin dient als Ausgangsmaterial für das Fuchsin, Dehydrothiotoluidin, Primulinbase etc. — Oxydationsmittel (Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumferricyanid) verwandeln es in *p*-Azotoluol (Schmelzp. 144°); daneben entsteht eine Base von complicirter Zusammensetzung. Chinon wird nicht gebildet.

Die Salze des *p*-Toluidins reagiren sauer.

Das neutrale, schwefelsaure Salz wird beim Versetzen einer ätherischen Lösung von *p*-Toluidin mit Schwefelsäure als ein weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. 100 Thle. Wasser lösen 5,06 Thle. bei 22°, 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) bei 23° 1,3 Thle.; es ist unlöslich in Aether.

Das saure Sulfat verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in das neutrale Salz.

Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche (100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle.; 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. lösen bei 17° 25 Thle. Salz) salzsaure Salz bildet ebenso wie das bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz weisse Blättchen. Es ist etwas schwerer löslich als die entsprechenden Salze des Anilins und *o*-Toluidins.

Das Oxalat: $C_7H_9N . C_2H_2O_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als oxalsaures Anilin. 100 Thle. Wasser bei 14° 0,87 Thle., 100 Thle. Alkohol (84 Proc.) bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers. Die Base bildet nur ein saures Oxalat.

Das Nitrat: $C_7H_9N . HNO_3$, krystallisirt in langen Spiessen. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle., 100 Thle. Alkohol (89 Proc.) lösen bei 20° 42 Thle. des Salzes. Nitrat und Pikrat sind leichter löslich als die entsprechenden Verbindungen des Anilins und *o*-Toluidins.

Das Platindoppelsalz ist schwer in Wasser löslich und bildet kleine, spitze Blättchen.

Acet-*p*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}(1)\,CH_3\\(4)\,NH.CO.CH_3\end{cases}$,

krystallisirt aus Benzol in Nadeln, schmilzt bei 153° und siedet bei 306°. Aus 1 Liter kochendem Wasser krystallisiren beim Erkalten 6,2 g aus;

1 Liter Wasser von 15° hält 0,7 g in Lösung. Im Thierkörper, auf welchen es keinen bemerkenswerthen Einfluss ausübt, geht es in *p*-Acetylamidobenzoësäure über. Es war eine Zeit lang als Antipyreticum in Gebrauch.

Nitrotoluidine.

Nitroderivate der Toluidine finden in der Technik bisher noch wenig Verwendung. Die Constitution und Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten neun Nitrotoluidine gehen aus folgender Zusammenstellung hervor.

	Constitution			Schmelzpunkt	Literatur
	CH_3	NH_2	NO_2		
m-Nitro-*o*-toluidin .	1	2	3	97°	Ber. (1885) **18**, Ref. 326; Ann. (1885) **228**, 239.
p-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	4	107°	Ber. (1884) **17**, 265; (1885) **18**, 1401.
m-Nitro-*o*-toluidin .	1	2	5	130°	Ann. (1871) **158**, 346; Ber. (1878) **11**, 1652.
o-Nitro-*o*-toluidin . .	1	2	6	91,5°	Ann. (1874) **172**, 225; Ber. (1882) **15**, 3016; (1884) **17**, 1957.
o-Nitro-*m*-toluidin .	1	3	2	134°	Ann. (1871) **158**, 348.
m-Nitro-*m*-toluidin .	1	3	5	95°	Ber. (1882) **15**, 1138.
o-Nitro-*m*-toluidin .	1	3	6	53°	Ber. (1885) **18**, 1401.
o-Nitro-*p*-toluidin . .	1	4	2	78°	Ann. (1870) **155**, 14; Ber. (1884), **17**, 264.
m-Nitro-*p*-toluidin .	1	4	3	114°	Ber. (1878) **11**, 591, Anm. 1451; (1875) **8**, 875; (1878) **11**, 1971; Ann. (1870) **155**, 24; (1874) **172**, 178; Ber. (1884) **17**, 264; (1885) **18**, 1482.

Xylidine.

Das aus technischem Nitroxylol durch Reduction dargestellte Amidoxylol (Xylidin) ist ein Gemenge von fünf Isomeren, nämlich Amido-*p*-xylol, zwei Amido-*o*-xylolen und zwei Amido-*m*-xylolen, deren Verhältniss sich nach der Zusammensetzung des zur Verwendung kommenden Xylols richtet, da dessen Gehalt an den einzelnen isomeren Xylolen schwankend ist.

Das Hauptproduct und zugleich der werthvollste Bestandtheil des Rohxylidins ist das α-Amido-*m*-xylol. Von demselben sind gewöhnlich 40 bis 60 Proc. vorhanden, Amido-*p*-xylol finden sich 10 bis 20 Proc., der Rest besteht aus β-Amido-*m*-xylol und den beiden

Amido-*o*-xylolen, von denen wieder die *α*-Verbindung den grössten Theil ausmacht.

Trennung der Xylidine.

a) Die Methode mittelst Salzsäure. Hierbei wird die Hauptmenge des *α*-Amido-*m*-xylidins (Metaxylidins) und Amido-*p*-xylidins (*p*-Xylidins) in Krystallen ausgeschieden und kann durch Filtriren oder Abschleudern von den übrigen Isomeren abgeschieden werden. Das mit Alkali in Freiheit gesetzte und durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene Rohxylidin enthält ca. 60 bis 70 Proc. *m*-Xylidin und 30 bis 40 Proc. *p*-Xylidin.

b) Essigsäuremethode[1]). Eignet sich am besten zur Darstellung von reinem *m*-Xylidin und gleichzeitig zur Isolirung von *p*-Xylidin. Das Verfahren beruht darauf, dass Metaxylidin im Gegensatz zu seinen Isomeren mit Essigsaure ein gut krystallisirendes Salz liefert. Aus den Mutterlaugen davon kann das *p*-Xylidin mit Salzsäure abgeschieden werden.

Man verfährt z. B., wie folgt.

121 g Xylidin (Handelsproduct) werden mit 30 g 100 procentiger oder entsprechend mehr einer verdünnten Essigsäure versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation in langen Nadeln; dieselbe ist nach Verlauf von 24 Stunden beendet. Die Krystalle werden durch Absaugen, Abpressen oder Schleudern von den isomeren Basen getrennt und repräsentiren das essigsaure Metaxylidin in absoluter Reinheit.

Die Mutterlaugen, d. h. das abgetrennte Basengemisch, enthalten unter anderen Basen das Paraxylidin, welches daraus mittelst Salzsäure als salzsaures Salz gewonnen werden kann. Man versetzt zu diesem Zweck 1 Mol. der Mutterlaugen mit 1 Mol. wässeriger Salzsäure und trennt das nach Verlauf von einigen Tagen auskrystallisirte salzsaure Salz durch Pressen oder Schleudern.

Diese Methode kann auch zur Analyse des Rohxylidins dienen.

c) Benzaldehydmethode dient nach dem D. R.-P. Nr. 71969 der Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer u. Co. am besten — in Verbindung mit der Essigsäuremethode — zur Gewinnung des *p*-Xylidins. Letzteres liefert nämlich im Gegensatz zu seinen Isomeren mit Benzaldehyd eine sehr gut krystallisirende Benzylidenverbindung. Es werden z. B. 121 kg rohes *p*-Xylidin, d. h. der nach Abtreiben der Mutterlauge vom essigsauren *m*-Xylidin mit Alkali und Dampf erhaltenen Base, mit 106 kg Benzaldehyd vermischt und durchgerührt. Die Masse erwärmt sich auf ca. 60° unter Wasserabscheidung. Durch äussere Wärmezufuhr kann man die Reaction beschleunigen. Das gebildete Wasser trennt man entweder durch Absitzenlassen der warmen Masse in geeigneten hohen Gefässen, wobei es sich oben ansammelt, oder aber man verdampft es durch längeres Erwärmen. Das rückständige Oel krystallisirt beim Erkalten und erstarrt schliesslich zu einem öldurchtränkten Krystallbrei.

Die Krystallisation ist meist nach 24 Stunden beendet. Durch Pressen

---

[1]) Limpach, D. R.-P. Nr. 39947*. *m*-Xylidin kann nach dem D. R.-P. Nr. 87615 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Bruning auch erhalten werden, wenn man aus *m*- und *p*-Xylidin bestehende Rohxylidine in salzsaurer Lösung mit Formaldehyd behandelt, wobei sich nur das *p*-Xylidin mit demselben (zu Diamidodi-*p*-xylylmethan) verbindet, während das *m*-Xylidin unverändert bleibt.

und Centrifugiren entfernt man das anhaftende Oel und durch Waschen mit Sprit kann das Product leicht weiter gereinigt werden. Diese feste Benzylidenverbindung krystallisirt leicht in schönen, schwach gelb gefärbten Krystallen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 102 bis 103°. Die Zersetzung geschieht durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure etc. und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf.

Der erhaltene Benzaldehyd kann direct wieder zur Darstellung neuer Benzylidenverbindungen dienen.

Aus dem Destillationsrückstande bläst man dann nach Zusatz von Alkalilauge oder Kalkmilch das *p*-Xylidin ab[1]). Das so erhaltene *p*-Xylidin ist ganz rein, siedet bei 213,5° und erstarrt beim Abkühlen schnell zu einer bei 15° schmelzenden, weissen Krystallmasse. Die ölig abfallenden Benzylidenverbindungen werden auf gleiche Weise in Benzaldehyd und rohes Xylidin gespalten.

Erkennung und Unterscheidung von *m*- und *p*-Xylidin. Schwefelsäure und Bichromat liefert mit *p*-Xylidin quantitativ Xylochinon, mit *m*-Xylidin nicht. Tränkt man Papier mit Chlorchinonimid, so erzeugt eine essigsaure Lösung von *p*-Xylidin einen intensiven, schwarzen Fleck auf demselben, *m*-Xylidin liefert rothbraune Flecken und ein Gemisch beider Basen schwarze Flecken mit rothen Rändern. Diese Flecken entstehen nicht sofort, sondern je nach der Concentration der Lösung erst nach einer viertel bis halben Stunde.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der sechs isomeren Xylidine ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Kohlenwasserstoffe		Constitution			Nitroxylol		Xylidin				Xylenol	
		CH_3	CH_3	NO_2 NH_2 OX	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Schmelzpunkt der Acetverbindung	Schmelzpunkt	Siedepunkt
o-Xylol	α	1	2	4	29°	258°	49°	221,5°	1,0755 (17,5)	99°	62°	225°
	β	1	2	3	fl.	250°	fl.	223°	0,991 (15°)	134°	75°	218°
m-Xylol	α	1	3	4	2°	238°	fl.	212°	0,9184 (25°)	129°	28°	216,5°
	β	1	3	2	fl.	225°	fl.	214,5°		176,5°	74,5°	212°
	γ	1	3	5	75°	263°	fl.	222°	0,972 (15°)	140,5°	68°	219,5°
p-Xylol		1	4	2	fl.	239°	fl.	215°	0,980 (15°)	139,5°	74,5°	211,5°

[1]) Dabei bleibt eine Base von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2 \\ C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2 \end{matrix}$$

(Schmelzp. 208°) zurück.

Handelsproduct. Es kommen ausser dem rohen Xylidin aus rohem Nitroxylol noch in den Handel verschiedene Sorten von reinem Metaxylidin und Paraxylidin, darunter fast chemisch reine Präparate.

Sie dienen in erster Linie zur Herstellung von Azofarbstoffen. Paraxylidin wird auch zur Darstellung von ψ-Cumidin verwendet, wozu jedoch auch rohes Xylidin oder ein Gemenge von *m*-Xylidin und *p*-Xylidin dient, wie es in Form des salzsauren Salzes aus rohem Xylidin abgeschieden wird.

Cumidine.

Von den sechs der Theorie nach möglichen Amidotrimethylbenzolen findet in der Technik nur das ψ-Cumidin und das Mesidin Verwendung. Beide werden nicht durch Reduction der entsprechenden Nitrotrimethylbenzole, sondern durch Erhitzen von Xylidinen mit Methylalkohol und Salzsäure bis gegen 300° dargestellt. Dabei entsteht das ψ-Cumidin aus *α*-*o*-Xylidin oder *p*-Xylidin, Mesidin aus *α*-*m*-Xylidin oder *β*-*m*-Xylidin. *β*-*o*-Xylidin geht in ein flüssiges, bei 240° siedendes Cumidin über, dessen Acetverbindung bei 180° schmilzt. *γ*-*m*-Xylidin wird in ein bei 68° schmelzendes und bei 245° siedendes Cumidin, dessen Acetverbindung bei 164° schmilzt, umgewandelt.

ψ-Cumidin: Benzolring mit NH_2 (oben), CH_3 (rechts oben), CH_3 (unten), CH_3 (links unten).

Darstellung. Man erhitzt 10 Thle. rohes Xylidin mit 9 Thln. Salzsäure und 2 Thln. Methylalkohol sechs Stunden bei ca. 250°, wobei der Druck auf 45 Atm. steigt. Das mit Kalk abgeschiedene Oel wird destillirt und zur Darstellung von reinem, festem ψ-Cumidin mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das schwer lösliche Nitrat des ψ-Cumidins sich abscheidet. Im Filtrat finden sich nicht unerhebliche Mengen von Mesidin, ausserdem andere hochsiedende primäre Basen, darunter ein Cumidin, ein Amidodurol, ferner secundäre und tertiäre Basen, Chinolinbasen und Carbazole. Von diesen machen sich einige durch einen äusserst widerwärtigen Geruch bemerkbar. Geht man vom *p*-Xylidin aus, so erhält man glatt ψ-Cumidin.

Das ψ-Cumidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 235 bis 236°. Beim Behandeln mit Essigsäure liefert es ein bei 161° schmelzendes Acetylderivat. Wird es mit Jodmethyl digerirt, so entsteht eine bei 44° schmelzende und bei 237° siedende Monomethylverbindung, welche bei weiterer Einwirkung des Jodmethyls in das dimethylirte Cumidin, das bei

222⁰ siedet, übergeht. Letzteres entsteht auch durch Destillation der Ammoniumhydroxydverbindung.

Das salzsaure Salz: $C_9H_{11}NH_2 . HCl$, ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Prismen. Das Nitrat: $C_9H_{11}NH_2 . HNO_3$, ist ziemlich schwer löslich.

Amidoäthylxylol: (Strukturformel: Benzolring mit NH_2, CH_3, CH_3, C_2H_5),

wird erhalten, wenn man *p*-Xylidin mit Aethylalkohol, Salzsäure und Chlorzink im Autoclaven erhitzt.

Darstellung. Man verwendet z. B. 70 kg Xylidin, 25 kg Aethylalkohol von 94 Proc., 17 kg Chlorzink und 13 kg Salzsäure und erhitzt das Gemenge im Autoclaven zuerst 12 Stunden auf 30 Atm., dann 24 Stunden auf 40 Atm. Um die entstandenen secundären Basen in primäre überzuführen, wird der Inhalt des Autoclaven im verbleiten, mit Rührer versehenen und in einem Oelbade befindlichen Kessel mit dem doppelten Gewicht starker Salzsäure erhitzt, bis die Temperatur auf 110⁰ gestiegen ist, dann giebt man noch 30 kg Salzsäure zu und erhitzt bis 150⁰. Man schöpft die Schmelze auf Bleche, wo sie erstarrt, und treibt sie nach Zusatz von Kalk ab. Ausbeute 80 kg.

Mesidin: (Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH_2, CH_3, CH_3).

Das Mesidin entsteht durch Reduction von Nitromesitylen und bildet sich durch Digestion von Amido-*m*-xylol mit Methylalkohol.

Farblose, bei 230⁰ siedende Flüssigkeit von 0,9633 spec. Gew.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 216⁰; sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich.

Das Oxalat bildet Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Amidonaphtaline: $C_{10}H_7 . NH_2$.

α-Naphtylamin: (Strukturformel: Naphtalinring mit NH_2),

wird bei der Reduction von *α*-Nitronaphtalin erhalten.

Darstellung. Auf 600 kg lufttrockenes Nitronaphtalin werden 800 kg Eisenbohrspäne und 40 kg Salzsäure verwendet. Eisen und Salzsäure werden unter Zusatz von etwas Wasser mit einander vermengt und an-

gewärmt und bald darauf wird das Nitronaphtalin portionsweise unter fortwährendem Rühren eingetragen. Die Reaction ist eine ziemlich heftige: das Eintragen des Nitrokörpers muss so regulirt werden, dass der ganze Reductionsapparat aussen handwarm ist, was einer Innentemperatur von etwa 50° entsprechen wird. Hierauf erwärmt man noch (ca. sechs bis acht Stunden) mit Dampf, bis alles Nitronaphtalin in die Base umgewandelt ist, setzt Kalkmilch aus 50 kg Kalk hinzu und entleert die Apparate nach kräftigem Durchrühren. Das erhaltene α-Naphtylamin wird unter Zuhülfenahme von Wasserdampf destillirt (Witt[1]), resp. durch Destillation im Vacuum gereinigt.

α-Naphtylamin ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet feine, flache, bei 50° schmelzende Blättchen oder flache Nadeln. Es siedet bei 300°. Besonders schön wird es beim Umkrystallisiren aus Anilin erhalten. Das technische Product besitzt eine weisse, graue oder braune Farbe und enthält gewöhnlich etwas Naphtalin oder Wasser. Es zeigt keine alkalische Reaction. Sein Geruch ist unangenehm. (Unterschied von dem geruchlosen β-Naphtylamin.) Gelinde oxydirende Mittel, wie z. B. Eisenchlorid, bewirken in den Lösungen der Salze des α-Naphtylamins einen blauen Niederschlag von Naphtameïn. (Unterschied von β-Naphtylamin.) Chromsäure oxydirt das α-Naphtylamin zu Naphtochinon, Phtalsäure und einem braunen, unlöslichen Körper. Lässt man wenig salpetrigsäurehaltigen Alkohol auf eine Lösung von α-Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig einwirken, so entsteht eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure in eine rothe (bei einer grösseren Menge Base violett) übergeht. (Unterschied von β-Naphtylamin.) Salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze erzeugen in nicht zu saurer Lösung der Salze Amidoazonaphtalin (brauner Niederschlag), in saurer α-Diazonaphtalin. α-Naphtylamin zersetzt sich beim Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° in geringer Menge in Ammoniak und α-Dinaphtylamin. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht α-Naphtol. Eisessig liefert das bei 160° schmelzende Acetnaphtalid, Benzoylchlorid das bei 156° schmelzende Benz-α-naphtalid.

Salze. Das α-Naphtylamin ist eine Base, welche mit Säuren meist schwer lösliche, gut krystallisirbare Salze liefert. Aus den letzteren wird es durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt. Das salzsaure Salz: $C_{10}H_7 . NH_2 . HCl$, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen Nadeln oder in glänzenden Schuppen. Aus nicht zu verdünnten Lösungen wird es durch concentrirte Salzsäure ausgefällt. Es sublimirt bei 200°. Das schwefelsaure Salz: $(C_{10}H_7 . NH_2)_2 . H_2SO_4$, ist schwer in

---

[1]) Ind. (1887) 10, 218 (Abbildungen); nach dem D. R.-P. Nr. 83560 der Chemischen Fabrik Grunau, Landshoff u. Meyer wird nach der Reduction die Eisenverbindung vom Naphtylamin durch einen Elektromagneten getrennt.

kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in weissen, silberglanzenden Schuppen. Das neutrale oxalsaure Salz: $(C_{10}H_7 . NH_2)_2 . H_2C_2O_4$, bildet schmale, glänzende Blättchen, das saure oxalsaure Salz: $C_{10}H_7 . NH_2 . H_2C_2O_4$, krystallisirt in weissen Warzen.

Handelsproduct, Prüfung und Anwendung. Das technische *α*-Naphtylamin bildet weisse, graue oder bräunlich gefärbte Krystallkuchen. Es muss den richtigen Schmelzpunkt haben und sich möglichst vollständig in Säuren auflösen. Naphtalin bleibt beim Auflösen in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zurück und kann durch Destillation der sauren Lösung mit Wasserdampf oder Extraction mit Aether isolirt und bestimmt werden.

Es wird zur Darstellung von *α*-Naphtol, Naphtylaminsulfosäuren, Azofarbstoffen und Magdalaroth angewendet.

$NH . CH_2 . CO_2H$

α-Naphtylglycin: [Strukturformel: Naphtalinring mit $NH . CH_2 . CO_2H$ in α-Stellung],

wird durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf *α*-Naphtylamin erhalten.

Zur Darstellung empfiehlt J. Wiess in seinem D. R.-P. Nr. 79861 ein Gemenge von *α*-Naphtylamin (90 Thle.) und Essigsäure von 50 Proc. in kochende, wässerige Chloressigsäure (75 Thle. in 150 Thle. Wasser) einfliessen zu lassen, wobei die Flüssigkeit im Sieden erhalten wird. Nach beendigter Reaction wird die Flüssigkeit so weit eingedampft, dass sie zu erstarren beginnt. Sodann wird mit Lauge neutralisirt, Wasser hinzugegeben, aufgekocht und vom ausgeschiedenen *α*-Naphtylamin abfiltrirt. Aus der Lösung wird das *α*-Naphtylglycin mit Salzsäure abgeschieden.

β-Naphtylamin: [Strukturformel: Naphtalinring mit NH_2 in β-Stellung],

entsteht beim Erhitzen von *β*-Naphtol mit Ammoniak, resp. Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak.

Darstellung. *β*-Naphtol (10 Thle.) wird mit starker Ammoniaklösung (7.5 Thle. von 20 bis 30 Proc.) ca. einen Tag auf 200° erhitzt. Man entfernt das unveränderte *β*-Naphtol mit Natronlauge und destillirt im Vacuum, wobei Diphenylamin zurückbleibt.

β-Naphtylamin ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt daraus in weissen, glänzenden, geruchlosen Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Es siedet bei 294°. Mit Wasserdampf ist die Base ziemlich flüchtig.

Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Sie bräunt sich nicht an der Luft. Beim Kochen mit Ameisensäure von 1,2 spec. Gew. geht es in das bei 129° schmelzende Formyl-β-naphtalid: $C_{10}H_7 . NH . COH$, mit Eisessig in das bei 132° schmelzende Acet-β-naphtalid über. Mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk oder salpetrigsäurehaltigem Alkohol liefert sie keine charakteristischen Reactionen (Unterschied von α-Naphtylamin). Salpetrige Säure liefert in saurer Lösung β-Diazonaphtalin. β-Naphtylamin zersetzt sich beim Erhitzen auf 280 bis 300° oder leichter mit Chlorcalcium und noch mehr mit Chlorzink theilweise in Ammoniak und β-Dinaphtylamin. Durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung entsteht das farblose, flüssige Tetrahydro-β-naphtylamin: $C_{10}H_{11} . NH_2$, welches unter dem Namen Thermin in der Medicin (als Mydriaticum und Körpertemperatur erhöhendes Mittel) Verwendung findet.

Salze. Das salzsaure β-Naphtylamin: $C_{10}H_7 . NH_2 . HCl$, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in Blättchen. Das Nitrat: $C_{10}H_7 . NH_2 . HNO_3$, und das Sulfat: $(C_{10}H_7 . NH_2)_2 . H_2SO_4$, bilden in Wasser schwer lösliche Blättchen. Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich in Wasser als die entsprechende α-Verbindung. Das in Alkohol lösliche Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln, welche bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

Anwendung und Prüfung. Das technisch dargestellte β-Naphtylamin dient zur Bereitung von rothen Azofarbstoffen. Es muss sich in verdünnter Salzsäure ziemlich vollständig lösen (als Rückstand bleiben β-Naphtol und β-Dinaphtylamin) und den richtigen Schmelzpunkt besitzen.

Diamine.

Diamidobenzole: $C_6H_8N_2$.

m-Phenylendiamin: (Benzolring mit NH_2 in 1- und 3-Stellung),

wird im Grossen durch Reduction von *m*-Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure dargestellt. Es wird dann gewöhnlich nicht isolirt, sondern es wird die bei der Reduction erhaltene Lösung nach dem Filtriren sofort auf Chrysoïdin oder Bismarckbraun verarbeitet.

Im Laboratorium benutzt man zur Reduction Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorürlösung. Aus dem gebildeten schwer löslichen Zinndoppelsalz wird die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch Extraction mit Aether gewonnen.

Das *m*-Phenylendiamin schmilzt bei 63° und siedet bei 287°; in Wasser ist es leicht löslich.

Das salzsaure Salz bildet feine Nadeln. Wird die neutrale Lösung desselben mit einer neutralen Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt, so entsteht Bismarckbraun (Vesuvin, Phenylenbraun). Die letztere Reaction ist sehr empfindlich und gestattet es noch, 1/10 mg salpetrige Säure in 1 Liter Wasser, also 1 Thl. in 10 000 000 Thln. Lösung nachzuweisen.

Lässt man eine 2-proc. Lösung von salzsaurem *m*-Phenylendiamin in eine saure, wässerige Lösung von salpetriger Säure — aus einer Natriumnitritlösung vom spec. Gew. 1,1 und dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,15 bereitet — einfliessen, bis das Gemisch eine dunkelgelbe Farbe anzunehmen beginnt, so bildet sich nicht Phenylenbraun, sondern das Chlorid des *m*-Tetrazobenzols (Griess).

Lässt man salpetersaures Diazobenzol auf *m*-Phenylendiamin einwirken, so entsteht Chrysoïdin.

Durch Kochen mit Eisessig entsteht die bei 191° schmelzende Diacetylverbindung (Barbaglia).

p-Phenylendiamin: $C_6H_4(NH_2)_2$ (NH₂ in 1,4-Stellung am Benzolring).

Darstellung. Das *p*-Phenylendiamin wird am einfachsten durch Reduction von Amidoazobenzol[1]) mit Zinkstaub in wässeriger Lösung dargestellt. Da das Amidoazobenzol wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser sich schwierig spaltet, so giebt man etwas Alkohol hinzu. Man verfährt z. B. wie folgt: Zu einem auf 60° erwärmten Gemenge von 6,7 kg feuchtem, 70 proc. Amidoazobenzolchlorhydrat, 13 Liter Wasser und 2 kg denaturirtem Spiritus werden unter stetem kräftigem Umrühren portionsweise 3,5 kg Zinkstaub gegeben. Die Temperatur darf dabei nicht über 70° steigen; sie wird jedoch nach dem Eintragen des Zinkstaubes bis auf 90° erhöht und während ca. einer halben Stunde so erhalten. Alsdann werden 1,5 kg calcinirte Soda zugesetzt, wonach unter fortgesetztem Umrühren die Temperatur für eine weitere halbe Stunde auf 90° gehalten wird. Hierauf wird durch das Gemisch ein kräftiger Dampfstrom geblasen, bis alles Anilin entfernt ist. Dabei destillirt zunächst der angewandte Spiritus mit etwas Anilin, später nur anilinhaltiges Wasser über. Der wiedergewonnene Spiritus wird bei einer nachfolgenden Operation verwendet. An regenerirtem Anilin werden ca. 1,5 kg erhalten. Hierauf wird filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser aus-

---

[1]) Witt empfahl in seinem D. R.-P. Nr. 80 323* Amidoazobenzol in alkoholischer Lösung mit Zinnsalz mit oder besser ohne Zusatz von Salzsäure zu reduciren.

gewaschen und alle Filtrate rasch bis auf ca. 6½ Liter eingedampft. Man lässt erkalten, wobei das *p*-Phenylendiamin auskrystallisirt. Es werden ca. 2½ kg *p*-Phenylendiamin erhalten. Aus der Mutterlauge kann man mit Salzsäure noch etwas salzsaures *p*-Phenylendiamin abscheiden.

Das Paraphenylendiamin krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen Krystallen, welche bei 147° schmelzen und bei 267° destilliren. Im luftleeren Raume destillirt es bei 13 mm bereits bei 150°.

Durch Oxydationsmittel, z. B. durch Braunstein und Schwefelsäure, geht es leicht in Chinon über. — Wird das Paraphenylendiamin mit Schwefel auf 150 bis 180° erhitzt, so entweicht Schwefelammonium, und es entsteht eine schwefelhaltige Base, welche durch Oxydationsmittel in einen violetten Farbstoff (Lauth's Violett) übergeht. Letzteres kann auch erhalten werden, wenn man salzsaures *p*-Phenylendiamin in einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser löst und nach und nach mit Eisenchlorid versetzt. Schwefelkohlenstoff liefert mit *p*-Phenylendiamin Diamidodiphenylthioharnstoff und Phenylenthioharnstoff.

Behandelt man eine Lösung von *p*-Phenylendiamin mit salpetriger Säure in der gewöhnlichen Weise, so entsteht vorzugsweise *p*-Amidodiazobenzol. Lässt man jedoch eine Lösung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin in eine saure Lösung von salpetriger Säure (siehe bei *m*-Phenylendiamin) einfliessen, so bildet sich *p*-Tetrazobenzolchlorid.

Wird das *p*-Phenylendiamin längere Zeit mit Eisessig gekocht, so wird es in eine Diacetylverbindung verwandelt, deren Schmelzpunkt über 295° liegt.

Das salzsaure *p*-Phenylendiamin: $C_6H_4(NH_2)_2 . 2HCl$, ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Salzsäure löslich und krystallisirt in Prismen. Mit Chlorwasser giebt es eine blaue, in Dunkelroth übergehende Färbung; von Eisenchlorid wird es violett, von Kaliumdichromat smaragdgrün gefärbt.

p-Amidoacetanilid:

$$NH.C_2H_3O$$
$$\langle\ \ \rangle$$
$$NH_2$$

wird durch Reduction von *p*-Nitroacetanilid mit Eisen und wenig Essigsäure dargestellt und bildet bei 161° schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Es dient zur Herstellung von Chromotrop 6 B.

Diamidodiphenylthioharnstoff: $CS\left\{\begin{matrix} NH[1]C_6H_4[4]NH_2 \\ NH[1]C_6H_4[4]NH_2 \end{matrix}\right.$,

entsteht neben dem bei 270 bis 271° schmelzenden Phenylen-

thioharnstoff[1]): $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\Big|CS$, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. *p*-Phenylendiamin bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung kocht. Als Lösungsmittel kann auch Aether, Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform oder Aceton angewendet werden. Die beiden Harnstoffe werden durch Behandeln mit Säuren, worin nur der Diamidodiphenylthioharnstoff löslich ist, getrennt. Um die letzteren in guter Ausbeute zu erhalten, arbeitet man mit einem Ueberschuss von *p*-Phenylendiamin.

Darstellung. Zu einer alkoholischen Lösung von 132 Thln. *p*-Phenylendiamin giebt man 76 Thle. Schwefelkohlenstoff und hält die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung am Rückflusskühler im Sieden. Nach dem Erkalten filtrirt man den krystallinisch ausgeschiedenen Diamidodiphenylthioharnstoff ab und wäscht ihn wiederholt mit heissem Alkohol und darauf mit heissem Wasser aus.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff scheidet sich durch Zusatz von Ammoniak zu den sauren Lösungen der Körper in Form farbloser Nadeln ab. Er löst sich nur wenig in Alkohol und ist unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Im Zustande der chemischen Reinheit erhält man ihn durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem er wenig löslich ist. Der Körper schmilzt bei 195°. Er löst sich leicht in Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure und diese Lösungen geben mit Pikrinsäure und mit Schwefelsäure unlösliche krystallinische Niederschläge.

Die Bildung des Diamidodiphenylthioharnstoffs erfolgt auch ohne Anwendung von Wärme nach längerem Stehen des Reactionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Toluylendiamine.

Von technischer Bedeutung sind nur die aus Dinitrotoluol und Amidoazotoluol dargestellten Verbindungen.

Toluylendiamin: (Benzolring mit CH_3, NH_2, NH_2),

entsteht durch Reduction des bei 71° schmelzenden Dinitrotoluols mit Eisen und Salzsäure.

---

[1]) Farbwerk Griesheim, W. Nötzel u. Co., D. R.-P. Nr. 58 204 vom 27. Nov. 1890 und Zusatz, D. R.-P. Nr. 60 152 vom 15. März 1891.

Es ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 99° schmelzen; es siedet bei 283 bis 285°. Seine Salze krystallisiren meistens gut. Eisessig verwandelt es beim Kochen zunächst in das bei 158 bis 159° schmelzende Monoacetyl-α-toluylendiamin, dann in Diacetyl-α-toluylendiamin, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 224° schmelzende Nadeln bildet. Phtalsäure führt es in die bei 192° schmelzende Mono- und die bei 232° schmelzende Diphtalylverbindung über. Gegen salpetrige Säure und Diazoverbindungen verhält sich das α-Toluylendiamin analog wie *m*-Phenylendiamin.

Toluylendiamin: $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH_2)$ (Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts oben, NH_2 links unten),

wird behufs der Safranindarstellung durch Reduction von Amidoazotoluol mit Eisen und Salzsäure neben *o*-Toluidin erhalten.

Die Base ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Benzol löslich und bildet farblose, rosettenartig gruppirte Tafeln, die bei 65° schmelzen. Sie siedet gegen 280°. Durch Oxydation in saurer Lösung geht sie in Toluchinon über.

Mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze. Von diesen scheidet sich das Chlorhydrat: $C_7H_{10}N_2 . 2HCl$, aus einer heissen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung beim Erkalten in feinen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Das Zinndoppelsalz: $C_7H_{10}N_2 . 2HCl + SnCl_2$, krystallisirt in blassgelben Tafeln. Das Sulfat: $C_7H_{10}N_2 . H_2SO_4$, ist wenig in kaltem (100 Thle. Wasser lösen 0,84 Thle. Sulfat bei 11,5°), leichter in heissem Wasser löslich.

Diamidodiphenylmethan und homologe Verbindungen.

Di-*p*-amidodiphenylmethan: $H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2$,

entsteht durch Einwirkung von Anhydroformaldehydanilin auf salzsaures Anilin in Anilinlösung, durch Erhitzen von salzsaurem Amidobenzylanilin auf 160 bis 250° [1]) und durch Einwirkung von *p*-Amidobenzylalkohol auf salzsaures Anilin [2]).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 53937 und Zusatz Nr. 55565, vergl. D. R.-P. Nr. 55848 und 87934 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning). — [2]) D. R.-P. Nr. 96762 von Kalle u. Co.

Darstellung. 1. Aus Anhydroformaldehydanilin. 50 Thle. Anhydroformaldehydanilin werden auf dem Wasserbade unter Ruhren mit 70 Thln. salzsaurem Anilin und überschussigem Anilin erhitzt. Die Masse wird allmählich dickflüssig. Nach ca. zwolf Stunden wird alkalisch gemacht und das überschussige Anilin abgetrieben. Das zuruckbleibende Oel erstarrt zu einem Krystallkuchen von Diamidodiphenylmethan. Dieses wird aus Benzol umkrystallisirt. Es ist schwer ganz farblos zu erhalten, da es immer etwas Leukanilin enthält.

2. Aus Amidobenzylanilin. Zu diesem Zwecke werden 10 kg salzsaures Amidobenzylanilin in einem emaillirten eisernen Kessel oder Autoclaven unter Luftabschluss acht bis zwölf Stunden auf 180 bis 220° C. erhitzt. Die so erhaltene Masse wird alsdann entweder in wenig Wasser (5 bis 10 kg) gelöst und aus dieser concentrirten Lösung das Hydrochlorat mit concentrirter Salzsäure (15 bis 20 kg) gefällt; oder noch besser und zweckmassiger wird die Masse in Sprit gelöst und durch Zusatz der molecularen Menge Schwefelsäure (5 kg) als Sulfat in sehr reiner Form gefällt.

Das Diamidodiphenylmethan ist leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether löslich. Aus Benzol krystallisirt es in derben Krystallen, aus Wasser in silberglänzenden, bei 93° schmelzenden, dem Benzidin auffallend gleichenden Blättchen. Das Sulfat ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich; aus dieser Lösung wird es auf Zusatz von Salzsäure ausgefällt.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 140 bis 180° entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 80223 von Thauss eine schwefelhaltige Base, welche von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und auf der Faser sich diazotiren und combiniren lässt.

Di-*p*-amido-*o*-ditolylmethan: $H_2N(CH_3)C_6H_3-CH_2-C_6H_3(CH_3)NH_2$.

Die als Ausgangsmaterial für das Neufuchsin wichtige Base entsteht nach dem Patent Nr. 55565 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning nach verschiedenen Methoden. Das Patent berichtet darüber wie folgt: Entweder lässt man auf *o*-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem *o*-Toluidin das Anhydroformaldehyd-*o*-toluidin, oder an Stelle des letzteren die Anhydroformaldehydverbindung des Anilins, oder des *p*-Toluidins oder rohen Xylidins einwirken. Es werden bei Anwendung der Anhydroformaldehydverbindung des Anilins, *p*-Toluidins oder Xylidins diese Basen regenerirt. Sie treten nicht oder wenigstens nicht in bemerkbarer Menge bei der Bildung von Diphenylmethankörpern mit in Reaction und spielen überhaupt nur die Rolle des Formaldehydüberträgers an das leicht reagirende *o*-Toluidin. Dasselbe gilt übrigens nicht nur

für die Darstellung des Diamidoditolylmethans, indem auch für dieses an Stelle des im Hauptpatent genannten Anhydroformaldehydanilins die Anhydroformverbindung eines in Parastellung zur Amidogruppe alkylirten aromatischen Monamins, z. B. Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin, angewendet werden kann. In letzterem Falle wirkt auch das *p*-Toluidin nur als Ueberträger des Formaldehyds an die beiden Anilinmolecüle. Das *p*-Toluidin selbst wird regenerirt.

Sämmtliche so erhaltenen Diphenylmethanabkömmlinge geben bei der Oxydation mit primären aromatischen Basen Farbstoffe der Rosanilinreihe.

Darstellung. 100 kg Anhydroformaldehydanilin, 250 kg salzsaures *o*-Toluidin und 500 kg *o*-Toluidin werden in einem emaillirten Kessel unter Rühren auf 100° C. erhitzt, so lange, bis eine herausgenommene Probe, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, keinen Formaldehyd mehr erkennen lässt. Zu dem Reactionsproduct fügt man dann 250 Liter Wasser und 230 kg Natronlauge von 30 Proc. und destillirt das überschüssige *o*-Toluidin und regenerirte Anilin mit Wasserdampf ab. Das Diamidoditolylmethan bleibt als bald erstarrendes Oel zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in glänzenden Blättchen gewonnen. An Stelle von 100 kg Anhydroformaldehydanilin kann die gleiche Menge Anhydroformaldehyd-*o*-toluidin oder *p*-Toluidin oder Xylidin in Verwendung gebracht werden. Die Base schmilzt bei 149°.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Diamidodixylylphenylmethan: $C_6H_5-CH[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$,

wird bei der Einwirkung von Benzaldehyd (1 Mol.) auf eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung von *p*-Xylidin (2 Mol.) dargestellt und bildet bei 208° schmelzende, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht lösliche Prismen.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 217°. Die Base dient zur Darstellung des Zinnoberscharlachs.

Diamidodiphenyl und Diamidoditolyl.

Benzidin: $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$.

Das Benzidin wurde 1845 von Zinin bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Azobenzol und Schwefelwasserstoff

erhaltene Reactionsproduct (Hydrazobenzol) zuerst dargestellt und genau untersucht. **Fittig** und **Griess** zeigten, dass es ein Diamidodiphenyl ist. **G. Schultz** bewies, dass in der Base die beiden Amidogruppen die Parastellung zu der Verbindungsstelle der Benzolreste einnehmen.

Dieser Beweis wurde in folgender Art geführt. Das bei 198° schmelzende, aus Diphenyl hergestellte Nitroamidodiphenyl, welches bei der Reduction in Benzidin übergeht, liefert bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein Bromnitrodiphenyl, aus dem durch Oxydation mit Chromsäure *p*-Brombenzoesäure und *p*-Nitrobenzoësäure entstehen. Daher nehmen in diesem Bromnitrodiphenyl sowohl das Bromatom, als auch die Nitrogruppe die Parastellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste ein. Hieraus folgt, dass das bei 198° schmelzende Nitroamidodiphenyl und demgemäss auch das Benzidin der Dipareihe des Diphenyls angehören.

Das Benzidin bildet sich neben zwei in kleinerer Menge entstehenden isomeren Verbindungen, nämlich neben **Diphenylin** (*o*-*p*-Diamidodiphenyl):

```
   /\      /\NH2
  |  |    |  |
  |  |____|  |
   \/      \/
  NH2
```

und ***o*-Amidodiphenylamin**:

```
   /\         /\
  |  |       |  |
  |  |—NH—   |  |
   \/         \/
  NH2
```

bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol und wird im Grossen so dargestellt.

Das Benzidin wurde früher nur behufs Fabrikation des jetzt aus dem Handel verschwundenen Palatinorange (Tetranitrodiphenol) dargestellt. Seit dem Jahre 1885, nämlich seit der Einführung des Farbstoffs Congo, wird es in sehr grossen Mengen für die Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe fabricirt.

Darstellung. Die Reduction des Nitrobenzols zu Hydrazobenzol mittelst Zinkstaub und Natronlauge verlauft am besten bei Gegenwart von Alkohol, welcher die Reaction mildert, regulirt und zu Ende führt. Gewöhnlich wendet man heute nur verhältnissmässig wenig Natronlauge an, so dass im Grossen und Ganzen die Reduction des Nitrobenzols durch Zinkstaub in Gegenwart von Zinkoxydnatron geschieht, wobei Zinkoxydhydrat sich abscheidet. Die Menge des Zinkstaubes richtet sich wesentlich nach dessen Beschaffenheit. Der Zinkstaub besteht aus grosseren und kleineren Kugelchen, von denen bei alkalischen Reductionen wesentlich nur die letzteren in Reaction treten, während die grosseren Kugelchen theilweise unverandert

in dem geschmolzenen und dann wieder krystallinisch erstarrten Hydrazobenzol eingebettet bleiben.

Der Apparat, in welchem die Reduction vorgenommen wird, besteht aus einem mit Rührwerk, Rückflusskühler, Dampfrohr, Mannloch und Ausflussöffnung versehenen eisernen Doppelkessel. Derselbe wird z. B. mit 100 kg Nitrobenzol und 50 kg Alkohol beschickt und, nachdem dieses Gemenge zum Sieden des Alkohols erhitzt ist, 150 bis 160 kg Zinkstaub eingetragen. Sodann lässt man während drei bis vier Stunden eine Mischung von 100 kg Alkohol und 13 kg Natronlauge von 36° B. einlaufen, wobei man die Flüssigkeit in gelindem Sieden erhält. Man lässt dann noch eine halbe Stunde gehen und zieht eine Probe. Ist dieselbe noch nicht hellgrau, so setzt man 20 kg Wasser hinzu und erhitzt zum Kochen; event. wird noch Zinkstaub zugesetzt, bis die Reduction vollständig ist.

Der Kesselinhalt wird sodann mit Wasser verdünnt und zunächst mit Dampf der Alkohol abdestillirt.

Der Rückstand ist Hydrazobenzol (mit etwas Zinkstaubkügelchen, s. o.), unveränderter Zinkstaub, Zinkoxydhydrat und eine wässerige Lösung von Zinkoxydnatron. Giebt man das Ganze durch ein feinmaschiges Drahtsieb, so kann man das krystallinische Hydrazobenzol leicht vom Zinkstaub, Zinkoxydhydrat und Zinkoxydnatron trennen und durch Auswaschen mit Wasser auf dem Siebe fast rein isoliren. Das Zinkoxydnatron kann man auch durch Verdünnen mit viel Wasser und Absetzenlassen der festen Substanzen fortschaffen. Ferner lassen sich alle Zinkverbindungen und das Natron entfernen, wenn man das mit Wasser genügend verdünnte und event. mit Eis versetzte Reactionsproduct vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt. Das Hydrazobenzol kann dann abfiltrirt werden.

Die Umlagerung des Hydrazobenzols nimmt man unter allmählichem Zusatz von Salzsäure vor, so dass stets saure Reaction vorhanden ist, wobei man anfangs die Temperatur bei ca. 35° hält und dann zum Schluss zum Kochen erhitzt. Schliesslich filtrirt man von den in der Salzsäure ungelöst bleibenden Nebenbestandtheilen des Zinkstaubes ab und fällt aus dem Filtrat das Benzidin mit Schwefelsäure oder Glaubersalz als Sulfat aus. Soll aus dem letzteren die Base hergestellt werden, so wird das abfiltrirte und gut durch Auswaschen von der Zinkverbindung befreite Sulfat mit verdünnter kochender Natronlauge umgesetzt und filtrirt, wobei die Base beim Erkalten auskrystallisirt. Sie kann event. durch Destillation im Vacuum gereinigt werden.

Das Benzidin ist in ca. 2000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, viel leichter und zwar in ca. 90 Thln. kochendem Wasser löslich und krystallisirt in grossen, glänzenden, bei 122° schmelzenden Blättern, die in reinem Zustande farblos sind. Gewöhnlich besitzt es aber eine graue oder röthliche Farbe. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung über 360°. Seine wässerige Lösung liefert mit rothem Blutlaugensalz einen blauen, in Säuren löslichen Körper. Chlorwasser oder Chlorkalk verwandeln das Benzidin in einen rothen Körper. Salpetrige Säure liefert eine Tetrazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser γ-Diphenol, mit Alkohol Diphenyl liefert. Wird Benzidin mit Eisessig gekocht, so entsteht ein bei 198° schmelzendes Monoacetyl-

derivat und ein bei 317° schmelzendes Diacetylbenzidin. Durch Chloriren des letzteren entsteht ein Dichlordiacetylbenzidin, woraus ein bei 133° schmelzendes Dichlorbenzidin erhalten wird. Diese Base soll nach D. R.-P. Nr. 94410 und 97101 (Levinstein Limited) säureechte Baumwollfarbstoffe liefern.

Concentrirte Schwefelsäure liefert mit Benzidin je nach Concentration und Temperatur Benzidinsulfon, dessen Sulfosäuren oder Benzidinsulfosäuren.

Prüfung durch Titriren mit salpetrigsaurem Natron.

Anwendung zur Darstellung einer grossen Anzahl substantiver Baumwollfarbstoffe.

Salze. Benzidinmonochlorhydrat: $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, entsteht durch Kochen des Dichlorhydrates mit Wasser und krystallisirt in Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich sind.

Benzidindichlorhydrat: $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$, krystallisirt in Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es auf Zusatz von Salzsäure ausgefällt. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Monochlorhydrat (s. o.).

Benzidinsulfat: $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, aus verdünnter Lösung opalisirend wie Calciumoxalat.

o-Tolidin: CH_3 CH_3 H_2N — NH_2,

entsteht durch moleculare Umlagerung des aus *o*-Nitrotoluol dargestellten *o*-Hydrazotoluols. Da es bei Ersatz der beiden Amidogruppen durch Wasserstoff in ein Ditolyl übergeht, welches sich zu Isophtalsäure oxydiren lässt, so besitzt es eine dem Benzidin analoge Constitution und ist, wie dieses, eine Diparaverbindung. Demgemäss sind die aus ihm in grosser Menge fabricirten Azofarbstoffe ganz analog den aus Benzidin erhaltenen.

Darstellung. Dieselbe geschieht im Grossen und Ganzen aus *o*-Nitrotoluol, wie die des Benzidins aus Nitrobenzol. Als Beispiel sei das Folgende gegeben, woraus sich die Zahlen leicht auf die Verhältnisse im Grossen berechnen lassen.

Ein ca. 2 Liter fassender, mit Rückflusskühler versehener Rundkolben wird mit 200 g *o*-Nitrotoluol, 300 g Sprit (94 bis 95 Proc. Tr.) und 280 g Zinkstaub beschickt und auf dem Wasserbade bis zum lebhaften Sieden des Alkohols erhitzt.

Nun werden langsam im Verlaufe von anderthalb bis zwei Stunden durch einen Tropftrichter unter beständigem Umschwenken des Kolbens 83 g einer Mischung aus 220 g Natronlauge von 36° B., 50 ccm Wasser und 175 g Sprit hinzugegeben. Die Reduction wird so geleitet, dass beständiger Rückfluss des Alkohols stattfindet. Sie ist beendet, wenn der

Kolbeninhalt eine graue Farbe angenommen hat, was nach drei bis vier Stunden einzutreten pflegt. Der Alkohol wird hierauf mit Wasserdampf abgetrieben und der alkalische Rückstand nach dem Erkalten unter guter Kühlung mit Eis mit roher Salzsäure neutralisirt, bis blaues Lackmuspapier von der Lösung des Chlorzinks dauernd ganz schwach zwiebelroth gefärbt wird.

Zur Neutralisirung sind 750 bis 800 g roher Salzsäure erforderlich.

Nach dem Abfiltriren des Hydrazotoluols und des überschüssigen Zinkstaubes wird der Rückstand mit 3 Liter Wasser unter gutem Rühren bis zum Kochen erhitzt und dabei so lange rohe Salzsäure (ca. 350 g) hinzugefügt, bis Congopapier durch die Lösung des entstandenen salzsauren Tolidins dauernd schwach violett gefärbt wird.

Die vom unangegriffenen Zinkstaube abfiltrirte Lösung wird mit 250 g Glaubersalz, gelöst in 1000 ccm heissen Wassers, bis zur vollständigen Fällung des schwefelsauren Tolidins versetzt, das letztere abfiltrirt und mit verdünnter Glaubersalzlösung gewaschen.

Nach dem Abtropfen wird das schwefelsaure Tolidin mit Wasser gut aufgemaischt und in 300 g Natronlauge von 39 bis 40° B., welche bis nahe zum Sieden erwärmt worden sind, eingerührt. Die Tolidinbase wird nach dem Erkalten der alkalischen Flüssigkeit filtrirt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser eine nur noch schwache alkalische Reaction anzeigt.

Nach dem Trocknen wiegt dieselbe bei gut geleiteter Reduction 132 g von 97 bis 98 Proc. Dies entspricht 128 bis 129 g reiner Base, gleich 64 bis 65 Proc. *o*-Tolidin vom *o*-Nitrotoluol.

Die Base ist sehr schwer in Wasser (in 300 Thln. kochendem und 7000 Thln. kaltem), leichter in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in glänzenden, meistens etwas bräunlich gefärbten, bei 128° schmelzenden Blättchen. Die Diacetylverbindung schmilzt bei 314°, das mit salpetriger Säure erhaltene *o*-Dikresol bei 160 bis 161°.

Naphtylendiamine.

1,5-Naphtylendiamin: (Strukturformel: Naphthalinring mit NH_2 oben und NH_2 unten),

entsteht bei der Reduction von 1,5-Dinitronaphtalin.

Darstellung. Je 70 g Zinn werden mit 120 ccm roher Salzsäure übergossen und dazu allmählich 20 g *α*-Dinitronaphtalin unter Zusatz von etwas Alkohol hinzugefügt. Die Reaction verläuft sehr stürmisch. Nach der Beendigung derselben wird noch ungefähr eine Stunde gekocht, bis fast alles Zinn gelöst ist, die Masse in kochendem Wasser gelöst und filtrirt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt sofort das salzsaure *α*-Diamidonaphtalin heraus. Die Reaction verläuft fast quantitativ.

Die Base ist wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich, leicht in Aether und krystallisirt in Prismen, welche bei

189,5° schmelzen. Mit Chromsäure giebt es kein Chinon; das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure.

Anwendung. Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe.

Secundäre Amine.

Monomethylanilin: $C_6H_5 . NH . CH_3$,

bildet sich neben Dimethylanilin bei der Einwirkung von Jodmethyl, Brommethyl oder Chlormethyl auf Anilin und wird im Grossen durch Erhitzen von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin mit Methylalkohol dargestellt.

Darstellung. a) 70 Thle. Anilin, 42 Thle. Methylalkohol und 8 Thle. Schwefelsäure werden im Autoclaven auf ca. 200° erhitzt.

b) 55 Thle. salzsaures Anilin und 16 Thle. Methylalkohol werden zwei bis drei Stunden auf 180° erhitzt; dabei steigt der Druck auf 5 Atm., später von selbst höher, auf 25 Atm.; man erhitzt nach dem Nachlassen des Druckes noch ca. sechs Stunden auf 180° und treibt dann unter Zusatz von Kalkmilch das Monomethylanilin ab. Ausbeute ca. 40 Thle. Rohproduct vom Siedep. 190 bis 191°, enthaltend 90 Proc. Monomethylanilin, 6 bis 7 Proc. Dimethylanilin und 1 bis 3 Proc. Anilin.

Das Methylanilin bildet eine farblose, bei 192° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 0,976 besitzt. Durch Chlorkalklösung wird es violett, dann braun gefärbt. Beim längeren Erhitzen mit Salzsäure geht es in Anilin über. Wird salzsaures Monomethylanilin im Autoclaven bis auf 335° erwärmt, so entsteht salzsaures Paratoluidin, indem die Methylgruppe in den Benzolrest eintritt. Chromsäure färbt Methylanilin erst gelb, dann schmutzig braun, endlich grün, Jodsäure grünlichblau, dann violett, endlich braun; von Salpeterschwefelsäure wird es röthlichbraun, später grün gefärbt. Mit Kupferchlorid entstehen aus Methylanilin geringe Mengen eines röthlichvioletten Farbstoffs. Wird das Methylanilin mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht das bei 102° schmelzende und bei 245° siedende Acetmethylanilin (Methylacetanilid), $C_6H_5 . N(CH_3) . C_2H_3O$ (Unterschied von Dimethylanilin), welches unter dem Namen Exalgin als Antineuralgicum empfohlen wird. Mit Benzoylchlorid entsteht das bei 65° schmelzende Benzoylmethylanilin. Salpetrige Säure verwandelt das Methylanilin in Nitrosomethylanilin: $C_6H_5 . N(CH_3)NO$ (Phenylmethylnitrosamin), welches ein in Aether lösliches, grünlichgelbes, in Säuren unlösliches Oel bildet, das mit Zinn und Salzsäure wieder in Methylanilin übergeht und, in alkoholischer Salzsäure

gelöst, sich in **Nitrosomonomethylanilin**, $C_6H_4(NO)NH.CH_3$, umlagert.

Salze. Das Methylanilin ist eine schwache Base, welche mit Säuren leicht lösliche Salze bildet. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz sind nicht krystallisirbar und in Aether löslich, so dass auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung von Methylanilin kein Niederschlag entsteht (**Unterschied von Anilin**).

Monoäthylanilin: $C_6H_5.NH.C_2H_5$ (Benzolring mit $NH.C_2H_5$).

Darstellung. a) 95 Thle. salzsaures Anilin und 28 Thle. Alkohol werden im emaillirten Autoclaven auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct enthält 70 bis 73 Proc. Monoäthylanilin, welches als salzsaures Salz auskrystallisirt.

b) 130 g salzsaures Anilin werden mit 200 g Diäthylanilin sechs bis acht Stunden im Kolben am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Basengemisch wird in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Salzsaures Monoäthylanilin krystallisirt aus, während der Ueberschuss an Diäthylanilin als salzsaures Salz in Lösung bleibt und abgeschleudert wird. An Stelle des überschüssigen Diäthylanilins kann auch freies Anilin genommen werden, doch liegt dann die Gefahr nahe, dass mit dem salzsauren Monoäthylanilin zugleich salzsaures Anilin krystallisirt.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel von 0,954 spec. Gew. bei 18°, welches bei 204° siedet. Von Chlorkalk wird es nicht blau gefärbt, an der Luft oder dem Lichte ausgesetzt färbt es sich schnell braun. Die Salze des Aethylanilins sind in Wasser leicht löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in langen Nadeln. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylanilin entsteht das bei 54,5° schmelzende und bei 248 bis 250° siedende Acetyläthylanilin: $C_6H_5.N(C_2H_5)(CO.CH_3)$, welches aus Wasser in grossen Säulen krystallisirt. Salpetrige Säure verwandelt das Aethylanilin in Nitrosoäthylanilin: $C_6H_5.N(NO).C_2H_5$, schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist.

Benzylanilin: $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$ = (Benzolring mit $NH.CH_2.C_6H_5$),

entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin.

Darstellung. 100 Thle. Benzylchlorid werden mit 300 Thln Anilin gemischt und durch gute Kühlung die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten. Sehr bald scheidet sich salzsaures Anilin aus; da das entstehende Monobenzylanilin bei obiger Temperatur ebenfalls erstarrt, wird die ganze Masse fest. Nach 12 stündigem Stehen wird mit heissem Wasser aufgenommen, mit Natronlauge übersättigt, der grösste Theil des Anilins abgeblasen und

die von dem Wasser getrennte Oelschicht mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) versetzt. Benzylanilin verwandelt sich dadurch in das äusserst schwer lösliche salzsaure Salz; das beigemengte salzsaure Anilin wird durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Ausbeute an salzsaurem Benzylanilin 140 Thle. = 80 Proc. der Theorie.

Benzylanilin schmilzt bei 33° und siedet unter einem Druck von 50 mm bei 200 bis 222°, unter gewöhnlichem Druck bei 310°.

Das salzsaure Salz bildet Blättchen, die bei 197° schmelzen; es ist sublimirbar. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und Benzylanilin.

o-Nitrobenzylanilin: $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$,

entsteht bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Anilin und wird daher auch erhalten, wenn man nach D. R.-P. Nr. 97 847 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning *o*-Nitrotoluol bei 120 bis 180° zur Hälfte chlorirt und das Reactionsproduct mit Anilin behandelt.

Braune, stark glänzende, bei 57° schmelzende Tafeln (aus Alkohol), welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn löslich sind.

Dient zur Herstellung von *o*-Nitrobenzaldehyd.

p-Amidobenzylanilin: $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4(NH_2)$,

entsteht nach D. R.-P. Nr. 87 934 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning bei der Einwirkung von Formaldehyd auf ein Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin in der Kälte, und bildet ein zähflüssiges, in Wasser kaum lösliches Oel.

Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin oder schon mit verdünnter Salzsäure lagert es sich in Diamidodiphenylmethan um.

Diphenylamin: $C_6H_5.NH.C_6H_5$,

entsteht nach De Laire, Girard und Chapoteaut beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin neben Ammoniak.

Darstellung. Das Diphenylamin wird im Grossen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin im Autoclaven bei ca. 220 bis 230° dar-

gestellt. Das Reactionsproduct wird noch warm mit starker Salzsäure und nach Bildung der salzsauren Salze mit einer grossen Menge Wasser behandelt. Hierdurch geht das salzsaure Anilin in Lösung, das salzsaure Diphenylamin wird in Säure und Base zerlegt. Die letztere, welche als ein bald erstarrendes Oel oben schwimmt, wird abgehoben, abgewaschen und schliesslich durch Destillation über directem Feuer oder vermittelst Dampf gereinigt. Die Ausbeute kann 60 bis 70 Proc. betragen.

Das Diphenylamin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet Krystalle, die bei 54° schmelzen. Es siedet bei 310°. Sein Geruch ist angenehm blumenähnlich, sein Geschmack brennend.

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe ist durch Alkohol- oder Säureradicale direct vertretbar. Jodmethyl reagirt schon bei 100° ohne Druck auf Diphenylamin und erzeugt Methyldiphenylamin. Ebenso verhält sich Benzylchlorid und liefert Benzyldiphenylamin. Im Grossen werden diese Nitrilbasen mit Alkoholradicalen der Fettreihe (Methyl- und Aethyldiphenylamin) durch Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit den entsprechenden Alkoholen in Autoclaven dargestellt.

Durch Spuren von Salpetersäure oder Chlorsäure wird das Diphenylamin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure blau gefärbt.

Salpetrige Säure liefert Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N.NO$, welches in alkoholischer Salzsäure sich in Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$, umlagert. Letzteres liefert beim Kochen mit Sulfiten *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure (D. R.-P. Nr. 77536). In Eisessig wird Diphenylamin mit Salpetersäure in Nitroderivate übergeführt; überschüssige Salpetersäure giebt Hexanitrodiphenylamin [siehe Aurantia][1]. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt Sulfosäuren. Jod liefert nach D. R.-P. Nr. 81928 (Classen) ein antiseptisch wirkendes Dijodderivat.

Das Diphenylamin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser leicht zerlegt werden; das salzsaure Salz: $(C_6H_5)_2NH.HCl$, krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft schnell blau werden.

Anwendung, Handelsproduct und Prüfung. Das Diphenylamin wird zur Darstellung von Diphenylaminblau, Diphenylaminorange und Aurantia angewendet. Das Handelsproduct muss eine feste, schwach gelb gefärbte, nicht schmierige Masse darstellen, welche ziemlich den richtigen Schmelzpunkt hat,

[1] Letzteres lässt sich nach D. R.-P. Nr. 86295 (Chem. Fabrik Griesheim) vortheilhaft durch Nitriren des aus Dinitrochlorbenzol und Anilin erhaltenen Dinitrodiphenylamins darstellen.

nicht unangenehm riecht und sich an der Luft nicht schnell bräunt. Mit Chlorkalk darf sich kein Anilin nachweisen lassen.

Dinitrodiphenylamine.

Zwei Isomere entstehen nach folgendem Verfahren:

17 g Diphenylamin werden portionenweise in ein stark gekühltes Gemenge von 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure von 1,424 spec. Gew., 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit eingetragen unter der Vorsicht, dass eine wesentliche Temperaturerhöhung nicht stattfindet. Nach dem Eintragen des Diphenylamins überlässt man die Masse 24 Stunden sich selbst. Das unter diesen Umständen fast in theoretischer Ausbeute sich bildende Gemenge zweier Dinitronitrosodiphenylamine wird abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und durch eine Mischung, welche aus gleichen Maasstheilen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet ist, in das Gemenge der beiden Dinitrodiphenylamine übergeführt. Letztere Reaction vollzieht sich bereits in der Kälte. Die beiden Dinitrodiphenylamine werden in folgender Weise getrennt. Man löst das mit Alkohol gewaschene Rohproduct in so viel heissem Anilin auf, dass aus einer Probe beim raschen Erkalten nichts auskrystallisirt. Hierauf wird ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt fast nur rothes (Ortho-) Dinitrodiphenylamin aus. Das isomere gelbe (Para-) Dinitrodiphenylamin wird erhalten, indem man aus den Mutterlaugen den Alkohol und das Anilin abdestillirt und den Rückstand aus hochsiedendem Theeröl (Toluol und Xylol) umkrystallisirt.

Das Orthodinitrodiphenylamin ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Eisessig oder Xylol in zinnoberrothen, verfilzten Nadeln; es schmilzt bei 220°. Das leichter lösliche Paradinitrodiphenylamin bildet entweder feine, gelbe, wollige Nadeln oder dicke, glänzende, blauschimmernde, gelbe Prismen, welche bei 216° schmelzen.

Amidodiphenylamine.

Amidodiphenylamin: $C_6H_4 \begin{cases} [1] NH . C_6H_5 \\ [4] NH_2 \end{cases}$,

wird durch Reduction von Mononitrodiphenylamin oder Phenylamidoazobenzol mit Eisessig und Zinkstaub oder von Diphenylorange (Tropäolin 00) oder Metanilgelb mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub erhalten und bildet glänzende, bei 66° schmelzende Blättchen. Das Acetylderivat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 158° schmelzen.

Die Salze des Amidodiphenylamins liefern mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Bei grösserer Concentration entsteht ein grüner Niederschlag, welcher dem Anilinschwarz ähnelt, aber von dem letzteren sich dadurch unterscheidet, dass er in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe löslich ist, während die Lösung von Anilinschwarz in Schwefelsäure blauviolett ist.

Diamidodiphenylamine: $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_6H_4(NH_2) \end{matrix}\right\} NH.$

Die beiden oben beschriebenen, aus Diphenylamin darstellbaren Dinitrodiphenylamine gehen bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in die entsprechenden Diamidodiphenylamine über. Die aus dem gelben Dinitrodiphenylamin erhaltene Base, welche auch durch Reduction von Anilinschwarz entsteht, krystallisirt in Blättchen, welche bei 158° schmelzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 239°. Aus dem rothen Dinitrodiphenylamin entsteht ein ölförmiges Diamidodiphenylamin, dessen Acetylverbindung bei 203° schmilzt.

Diphenyl-*m*-phenylendiamin: $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} [1] NH \cdot C_6H_5 \\ [3] NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right.$,

entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin resp. Chlorzink oder Chlorcalcium, ist wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet farblose, bei 95° schmelzende Nadeln.

Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin: CH_3 … NH … NH … CH_3.

Darstellung. 33 g Resorcin (1 Mol.), 120 g *p*-Toluidin (4 Mol.), 120 g Chlorcalcium, entwässert (3 bis 4 Mol.), 20 g Zinkchlorid (1/2 Mol.) werden 80 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 210 bis 220° erhitzt. Der Inhalt der Röhren bildet zwei Schichten, die untere Schicht ist grau, zum grössten Theil aus anorganischen Substanzen bestehend, die obere Schicht besteht aus mit Harz durchsetzten, braunen Nadeln.

Das ganze Reactionsproduct wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und die zurückbleibende harzige, bald erstarrende Masse mehrmals mit kochender, verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der Rückstand liefert aus Alkohol einmal umkrystallisirt das Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin in nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 137°. Ausbeute ca. 34 g.

Methyl- und Aethyltoluidine.

Methyl-*o*-toluidin: $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} [1] CH_3 \\ [2] NH \cdot CH_3 \end{matrix}\right.$,

wird durch eintägiges Erhitzen von 75 Thln. *o*-Toluidin, 40 Thln. Methylalkohol und 70 Thln. Salzsäure auf 200 bis 220° dargestellt.

Es bildet eine farblose, bei 207 bis 208° siedende, sich an der Luft violettbraun färbende Flüssigkeit, welche bei 15° das spec. Gew. 0,973 besitzt. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt geht es in ein bei 55 bis 56° schmelzendes Acetylderivat über, das bei 250 bis 251° siedet.

Aethyl-*o*-toluidin: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [2]\,NH\,.\,C_2H_5\end{cases}$,

siedet bei 213 bis 214° und ist ein dünnflüssiges, gelbes Oel, welches bei —15° noch flüssig bleibt und bei 15,5° das spec. Gew. 0,9534 besitzt. Sein Acetylderivat siedet bei 254 bis 256°.

Phenyl-*α*-naphtylamin: $C_{10}H_7\,.\,NH\,.\,C_6H_5$ (Naphthalinring mit $NH\,.\,C_6H_5$ in α-Stellung),

wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem *α*-Naphtylamin oder von *α*-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt.

Es ist unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und krystallisirt in Prismen, welche bei 62° schmelzen. Sein Siedepunkt ist 226° bei 15 mm Ba. und 335° bei 258 mm Ba. Die Acetylverbindung schmilzt bei 115°, die Benzoylverbindung bei 152°.

Der Körper wird zur Darstellung von Victoriablau verwendet.

Phenyl-*β*-naphtylamin: $C_{10}H_7\,.\,NH\,.\,C_6H_5$ (Naphthalinring mit $NH\,.\,C_6H_5$ in β-Stellung),

wird durch achtstündiges Erhitzen von 5 Thln. *β*-Naphtol, 5 Thln. salzsaurem Anilin und 10 Thln. Anilin auf 200 bis 210° dargestellt. Nach beendigter Reaction wird nach Zusatz von Alkali das Anilin mit Wasserdampf abdestillirt und das zurückbleibende Phenyl-*β*-naphtylamin im Vacuum destillirt.

Der Körper ist wenig in kaltem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig, reichlich in den heissen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 108° schmelzen und bei 395° destilliren. Die Acetylverbindung schmilzt bei 93°, die Benzoylverbindung bei 136°.

Das durch Wasser zersetzliche salzsaure Salz wird durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung der Base in Benzol erhalten.

o-Tolyl-*α*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \begin{matrix}C_{10}H_7\,[\alpha]\\ C_7H_7\,[o]\end{matrix}\Big\}\,NH$.

bildet sich nach E. Friedländer durch Erhitzen von 1 Mol. *α*-Naphtol, 2 Mol. *o*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während neun Stunden auf 280° (Ausbeute 37 Proc.).

Wenig in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln, die bei 94 bis 95° schmelzen. Die grünlichgelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure vorübergehend dunkel grünblau, hierauf gelblichbraun gefärbt. Kaliumdichromat verursacht eine schmutzig dunkelgrüne Färbung, die durch mehr Chromat ins Rothbraune überschlägt.

o-Tolyl-*β*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7[\beta]\\ C_7H_7\,[o]\end{matrix}\right\}NH$,

entsteht nach E. Friedländer reichlich (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) durch Erhitzen von 1 Mol. *β*-Naphtol, 2 Mol. *o*-Toluidin und 1 Mol. Chlorcalcium während neun Stunden auf 280°.

Bildet, aus Petroleumäther krystallisirt, glänzende, bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. Das Pikrat schmilzt bei 110°, die Benzoylverbindung bei 117 bis 118°. Die schwach gelblich gefärbte Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure dunkelroth gelb, durch Kaliumdichromat braunviolett gefärbt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in *o*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

p-Tolyl-*α*-naphtylamin: $C_{17}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7[\alpha]\\ C_7H_7\,[p]\end{matrix}\right\}NH$,

entsteht nach Girard und Vogt durch Erhitzen von *α*-Naphtylamin mit salzsaurem *p*-Toluidin, nach E. Friedländer durch neunstündiges Erhitzen von 1 Mol. *α*-Naphtol mit 2 Mol. *p*-Toluidin und 1 Mol. $CaCl_2$ auf 280° unter Druck.

Es ist wenig in kaltem Alkohol und Petroleumäther, leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol löslich und bildet bei 78,5 bis 79° schmelzende, kurze Prismen. Die schwach gelblich gefärbte Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure oder Kaliumdichromat grün gefärbt.

Die Base findet Verwendung zur Darstellung von Nachtblau.

p-Tolyl-*β*-naphtylamin: [Structural formula: naphthalene ring]–NH–[benzene ring]–CH_3,

wird erhalten, wenn man 1 Thl. *β*-Naphtol, 1 Thl. salzsaures *p*-Toluidin und 2 Thle. *p*-Toluidin sechs bis sieben Stunden auf 200 bis 210° erhitzt, wobei das *β*-Naphtol fast vollständig verschwindet. Die Ausbeute der aus Alkohol krystallisirten Base beträgt 82 Proc. der Theorie.

Die Base ist in kochendem Weingeist, Aether, Benzol leicht, in kaltem Weingeist oder Ligroïn nur wenig löslich und krystallisirt in röthlichen, bei 102 bis 103° schmelzenden Blättchen; durch reine concentrirte Schwefelsäure wird sie mit gelblicher Farbe aufgenommen. Concentrirte Salpetersäure färbt diese Lösung braun-

roth, Kaliumdichromat himbeerroth. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Die Benzoylverbindung bildet bei 139° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das *p*-Tolyl-*β*-naphtylamin unter Bildung von *p*-Toluidin und *β*-Naphtol gespalten.

Die Base wird zur Darstellung von Wollschwarz verwendet.

β-Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin: C_6H_4 (Benzolring) mit $NH[\beta]C_{10}H_7$ und $-NH[\beta]C_{10}H_7$ in *m*-Stellung,

entsteht nach D. R.-P. Nr. 74782 neben dem bei 126° schmelzenden *β*-Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin [1]) beim Erhitzen von *m*-Phenylendiamin, oder dessen salzsaure Salze mit überschüssigem *β*-Naphtol auf ca. 260°, bis kein Wasser resp. Salzsäure mehr entweicht.

Darstellung. a) 10,8 kg *m*-Phenylendiamin und 32 kg *β*-Naphtol werden in einem gusseisernen Rührkessel während ca. 18 bis 24 Stunden auf 260 bis 280° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Es ist vortheilhaft, die Temperatur am Schlusse bis auf 300° zu steigern. Die erhaltene Schmelze wird noch heiss in verdünnte Natronlauge eingetragen und hierdurch von überschüssigem Naphtol befreit, der feste Rückstand fein gemahlen, mit 90 proc. Spiritus extrahirt und das rückständige Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin getrocknet. Das so erhaltene technische Product stellt ein grauweisses, krystallinisches Pulver von nahezu chemischer Reinheit dar.

b) 18 kg salzsaures *m*-Phenylendiamin werden in feinst gepulvertem Zustande in 35 kg auf ca. 280° erhitztes *β*-Naphtol rasch eingetragen. Unter stürmischer Salzsäureentwickelung ist unter Einhaltung obiger Temperatur der Process in ca. einer Stunde vollendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie oben. Anstatt durch Extraction mit Alkohol lässt sich die Trennung des Mono- und Dinaphtyl-*m*-phenylendiamins auch durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, worin das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin löslich ist, bewerkstelligen.

Das bei 191° schmelzende Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin ist in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroïn, Chloroform beinahe unlöslich, etwas leichter löslich in den genannten heissen Lösungsmitteln. Sehr leicht löst sich dasselbe in heissem Anilin und Aceton und kann daraus schön krystallisirt in Nadeln erhalten werden. In kalter und heisser Salzsäure ist es im Gegensatz zum Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin unlöslich. Unter der Einwirkung von gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure lässt es sich ebenso wie das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Sulfosäuren überführen.

Die Base findet zur Darstellung von Naphtazinviolett Verwendung.

---

[1]) Ber. **14**, 2654; vergl. D. R.-P. Nr. 74782.

α-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\alpha]C_{10}H_7$,

entsteht nach Girard und Vogt durch vierstündiges Erhitzen von α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin auf 150° und wird daher auch bei der Darstellung von α-Naphtylamin aus α-Naphtol mit Chlorzinkammoniak oder Chlorcalciumammoniak, sowie aus α-Naphtylamin und Chlormethyl gewonnen.

Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich, sehr schwer löslich in verdünnten Säuren, selbst in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, die sehr bald, besonders beim Erwärmen, in eine grüne Farbe übergeht. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung der Substanz eine hellgrüne Färbung. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, quadratischen, bei 113° schmelzenden Blättern. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert (Landshoff). Chloracetyl liefert das bei 217° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$ (Benz). Die Pikrinsäureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 168 bis 169° schmelzen.

α-β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\alpha]NH[\beta]C_{10}H_7$,

wurde von Benz durch achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtylamin und 1 Thl. β-Naphtol mit wasserhaltigem Chlorcalcium auf 280° erhalten. Das Reactionsproduct wird durch Kochen mit Natronlauge von Naphtol befreit und darauf im Vacuum destillirt, wobei eine gelbe, syrupöse, bald erstarrende Masse übergeht. Das so erhaltene α-β-Dinaphtylamin wird durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether mit etwas Weingeist gereinigt und krystallisirt beim Abdunsten in langen, dicken, glasglänzenden Prismen, die bei 110 bis 111° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 38 Proc. Das α-β-Dinaphtylamin ist reichlich in warmem Benzol, Aether und Alkohol, weniger in Petroleumäther löslich. Die Pikrinsäureverbindung: $(C_{10}H_7)_2NH + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet bei 172 bis 173° schmelzende Nadeln. Das Acetylderivat: $(C_{10}H_7)_2N.C_2H_3O$, aus der Base und Chloracetyl erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in dicken, bei 125° schmelzenden Nadeln.

β-Dinaphtylamin: $C_{20}H_{15}N = C_{10}H_7[\beta]NH[\beta]C_{10}H_7$.

Diese secundäre Base bildet sich schon beim längeren Erhitzen von β-Naphtylamin für sich auf 280 bis 300° neben Ammoniak in geringer Menge, reichlicher bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Chlorzink, oder neben Acet-β-naphtalid beim Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig. Aus β-Naphtol wird es (neben β-Naphtylamin) beim Erhitzen mit Ammoniak, resp. Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak gebildet. Sehr reichliche Mengen (bis 80 Proc.) entstehen nach der letzteren Methode, wenn man 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. Chlorzinkammoniak in geschlossenen Gefässen auf 280° erhitzt.

Es ist wenig in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig oder Benzol löslich und krystallisirt in silberglänzenden, bei 170,5° schmelzenden Blättchen. Seine Lösungen fluoresciren intensiv blau. Leitet man Salzsäure in eine Lösung von β-Dinaphtylamin in Benzol, so entsteht das Chlorhydrat desselben als pulveriger, fein krystallinischer Niederschlag. Chloracetyl liefert die bei 114 bis 115° schmelzende Acetylverbindung, die aus Benzol und

Petroleumäther in Nadeln krystallisirt, die wenig in Petroleumäther, leicht in warmem Benzol, Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrat: $(C_{10}H_7)_2NH \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, schmilzt bei 164 bis 165°. Salpetersäure liefert Nitroderivate, von denen ein Dinitroderivat (Schmelzp. 225°) und ein Tetranitroderivat (Schmelzp. 286°) untersucht sind.

Carbazol: (Strukturformel mit NH),

findet sich im Steinkohlentheer und zwar im Rohanthracen und wird daraus isolirt.

Darstellung. Die Isolirung des Carbazols aus Rohanthracen gelingt, wenn man letzteres so lange mit Kali erhitzt, bis das Anthracen fortgegangen ist und dann das Alkali mit Wasser auszieht. Auch durch Kochen des Rohanthracens mit geschmolzenem Kali in einem eisernen Cylinder bis zur Entfernung sämmtlichen Wassers lässt sich das Carbazol dem Anthracen entziehen; nach dem Erkalten dieser Masse liegt letzteres oben auf, und unten befindet sich die Carbazolkaliumverbindung. Vergl. auch S. 33 u. 34.

Das Carbazol ist in Wasser unlöslich; von Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Eisessig oder Benzol und dessen Homologen wird es in der Kälte wenig, in der Hitze reichlicher gelöst. Es krystallisirt in weissen Blättchen oder Tafeln, welche bei 238° schmelzen und bei 354 bis 355° (Thermometerfaden ganz in Dampf) destilliren. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber oder gelbbrauner Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Enthält die Schwefelsäure Spuren von Oxydationsmitteln, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlor, Brom etc., so wird das Carbazol in der Kälte grün gefärbt. Salpetersäure verwandelt es in Dinitro- und Tetranitrocarbazol. Jod führt es nach D. R.-P. Nr. 81929 von Classen in das als Antipyreticum empfohlene Dijodcarbazol: $C_{12}H_7J_2N$, über.

Tertiäre Amine.

Dimethylanilin: (Benzolring mit $N(CH_3)_2$),

entsteht bei der Einwirkung von Brommethyl, Jodmethyl, Chlormethyl, Salpetersäuremethyläther auf Anilin oder beim Erhitzen von schwefelsaurem oder salzsaurem Anilin mit Methylalkohol unter Druck.

Darstellung. Anilinsulfat oder Anilinsalz wird mit Methylalkohol im Autoclaven mehrere Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Die Theorie ver-

langt 93 Thle. Anilin, 100 Thle. rohe Salzsäure oder 129,5 Thle. salzsaures Anilin und 64 Thle. Methylalkohol. Man wendet jedoch einen Ueberschuss von Methylalkohol an, um die Bildung der secundären Base zu vermeiden. Etwa entstandene Ammoniumverbindungen lassen sich durch trockene Destillation in Dimethylanilin umwandeln. Empfohlen werden z. B. folgende Verhältnisse: 100 Thle. salzsaures Anilin auf 50 bis 80 Thle. Methylalkohol oder 45 Thle. Methylalkohol auf ein Gemenge von 40 Thln. salzsaurem Anilin und 30 Thln. Anilin. Einige wenden schwefelsaures Anilin an, z. B. 45 Thle. Methylalkohol, 8 Thle. H_2SO_4 (66° B.) und 56 Thle. Anilin. Nach Beendigung der Reaction werden die Basen mit Alkali (Kalkmilch) abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt. Der zwischen 198 bis 205° siedende Theil wird besonders aufgefangen und besteht grösstentheils aus Dimethylanilin.

Farblose, bei + 0,5° erstarrende und bei 192° siedende Flüssigkeit von 0,96 spec. Gew. bei 15°.

Es liefert mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur Trimethylphenylammoniumjodid: $C_6H_5 . N(CH_3)_3J$, aus dem mit Silberoxyd das Hydroxyd darstellbar ist. Mit Säuren bildet es Salze, welche jedoch meistens nicht krystallisiren. Das Platindoppelsalz bildet entweder wasserfreie, rothgelbe, leicht lösliche Tafeln oder tief rubinrothe Säulen, denen die Formel $(C_8H_{11}N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ zukommt. Das saure ferrocyanwasserstoffsaure Salz ist ein schwer löslicher Niederschlag (E. Fischer). Essigsäureanhydrid mischt sich mit Dimethylanilin unter Temperaturerniedrigung. Das essigsaure Dimethylanilin wird beim Destilliren in seine Componenten gespalten.

Erkennung, Handelsproduct und Bestimmung.

Das Dimethylanilin charakterisirt sich durch seinen Siedepunkt, sein specifisches Gewicht, die Bildung von Methylviolett mit Kupferchlorid (resp. Kupfersalzen und chlorsaurem Kali in schwach saurer Lösung), die Bildung von Nitrosodimethylanilin und Ueberführung des letzteren in Methylenblau mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid. Das reine Dimethylanilin erhitzt sich im Gegensatz zum Monomethylanilin beim Zusammenbringen mit Essigsäureanhydrid nicht, sondern erfährt sogar eine Abkühlung. Das technische Dimethylanilin, gewöhnlich einfach Methylanilin genannt, wird in grosser Menge zur Darstellung von Methylviolett, Bittermandelölgrün, Methylenblau, Meldola's Blau, Methylorange etc. bereitet. Es ist gewöhnlich fast rein, enthält aber bisweilen etwas Anilin, Monomethylanilin und Monomethyltoluidin. Verdünnte Schwefelsäure giebt bei Gegenwart von Anilin einen Niederschlag von schwefelsaurem Anilin. Anilin und die Neben

producte mit Ausnahme von Monomethylanilin werden bei der Destillation von Methylanilin durch den niedrigeren resp. höheren Siedepunkt erkannt. Anilin und Monomethylanilin werden durch Essigsäureanhydrid nachgewiesen. Ein gutes Product darf sich bei der Mischung mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid nicht erwärmen. Man wendet von jeder Substanz ca. 4 ccm an. Jedem Grade, um welchen die Temperatur sich erhöht, entspricht etwa ein Gehalt von 1/2 Proc. Monomethylanilin. Man kann auch dieselbe Probe Methylanilin zuerst auf Anilin und dann auf Monomethylanilin prüfen. Zu diesem Behufe wird das Oel in Aether aufgelöst und so lange vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Anilin. Von demselben wird abfiltrirt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand wird mit Essigsäureanhydrid gekocht. Dabei geht das etwa vorhandene Monomethylanilin in Acetmethylanilin über. Bei der Destillation siedet das unangegriffene Dimethylanilin zuerst (bei 192°), erst zum Schluss geht (bei 245°) das Acetmethylanilin über.

Eine andere Methode zur Prüfung von Dimethylanilin auf Monomethylanilin beruht darauf, dass salpetrige Säure das salzsaure Monomethylanilin in das nicht basische, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Methylphenylnitrosamin: $C_6H_5 . N(NO)CH_3$, überführt, während sie das salzsaure Anilin in salzsaures Diazobenzol und das salzsaure Dimethylanilin in das salzsaure Salz des Nitrosodimethylanilins: $C_6H_4(NO) . N(CH_3)_2$, welche sich aus wässeriger Lösung nicht mit Aether extrahiren lassen, umwandelt. Nach dieser Methode lässt sich noch 1 Proc. Monomethylanilin im technischen Dimethylanilin mit Sicherheit nachweisen. Bei der Ausführung des Versuches löst man 30 g Dimethylanilin in 80 g concentrirter Salzsäure und etwa 1/2 Liter Wasser. Bei guter Kühlung lässt man eine wässerige Lösung von 38 g Natriumnitrit hinzufliessen und schüttelt nach einiger Zeit wiederholt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether durch Verdunsten verjagt, das rückständige Oel über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Menge des gefundenen Nitrosamins giebt, mit 0,786 multiplicirt, die Menge des Monomethylanilins.

Bei der Analyse einiger technischer Präparate wurden folgende Resultate erhalten:

Nr.	Specifisches Gewicht bei 15°	Erwärmung mit Essigsäure-anhydrid	Es gingen von 100 ccm über bis		
			191	192	193
1	0,960	— 0,5°	6	94	—
2	0,961	— 0,5°	2	76	90
3	0,961	0°	2	90	—
4	0,961	0,5°	15	80	90
5	0,958	1°	3	91	—
6	0,960	2°	4	90	—.

Nr. 1 war durch Destillation von Tetramethylammoniumchlorid erhalten worden.

Nitrosodimethylanilin: $$\begin{array}{c} ON \\ \bigcirc \\ N(CH_3)_2 \end{array}$$,

entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin.

Darstellung. 17 kg Dimethylanilin werden in 46 Liter Wasser und 46 Liter Salzsäure von 20° B. gelöst und die Lösung durch Einwerfen von Eis auf 12 bis 15° abgekühlt. Sodann lässt man unter Umrühren durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Bleirohr eine Auflösung von 10,4 kg Natriumnitrit in 40 Liter Wasser hinzufliessen, indem man dafür sorgt, dass die Temperatur 15° nicht übersteigt. Dabei werden ca. 50 kg Eis verbraucht.

Die aus dem salzsauren Salz durch kohlensaures Kali in Freiheit gesetzte Base scheidet sich in grünen Blättern ab, welche zur Reinigung mit Aether extrahirt und durch Verdunsten des Aethers wieder abgeschieden werden. Man erhält sie so in grossen, grünen, bei 92° schmelzenden Blättern, die mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Ihre Salze bilden gelbe Nadeln, das salzsaure Salz schmilzt bei etwa 177°.

Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Nitrosodimethylanilin quantitativ Nitrosophenol und Dimethylamin:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_2\\ [4]NO\end{matrix}\right. + NaOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [4]N.ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}NH.$$

m-Nitrodimethylanilin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_2\\ [3]NO_2\end{matrix}\right.$,

wird nach Groll als Hauptproduct (Ausbeute 80 bis 85 Proc.) erhalten, wenn man Dimethylanilin in einer Lösung von Schwefelsäure unter Abkühlung nitrirt. Daneben entstehen 25 bis 30 Proc. der isomeren Paraverbindung.

Darstellung. Man löst 200 g Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure von 66° B., welche durch eine Kältemischung abgekühlt wird, auf und lässt in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemenge von 193 g Salpetersäure von 38° B. und 600 g Schwefelsäure von 66° B. eintropfen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über + 5° C. steigt. Man überlässt sodann die Mischung vier bis sechs Stunden sich selbst und giesst dieselbe in circa 10 Liter Eiswasser unter Umrühren. Das *p*-Nitrodimethylanilin scheidet sich dabei in gelben Flocken ab und wird abfiltrirt. Zu dem sauren Filtrat wird so lange Soda zugesetzt, bis die anfangs gelbe Farbe der Ausscheidung in eine rothe übergeht. Sodann filtrirt man von dem gelben Niederschlage (*p*-Nitrodimethylanilin) ab und fällt aus dem Filtrat das *m*-Nitrodimethylanilin mit Soda aus. Dem Niederschlage wird mit Alkohol der Nitrokörper entzogen und letzterer durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Es krystallisirt aus Alkohol in derben, rothen, bei 60 bis 61° schmelzenden Prismen. Durch Reduction mit Eisen und Salzsäure geht es in das bei 268 bis 270° siedende *m*-Amidodimethylanilin über.

p-Amidodimethylanilin: $C_8H_{12}N_2$ = [Benzolring mit $N(CH_3)_2$ oben und NH_2 unten],

entsteht durch Reduction von Nitrosodimethylanilin oder aus Dimethylanilin dargestellten Azofarbstoffen mit Schwefelwasserstoff, Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure.

Darstellung. Man löst 500 g Dimethylanilin in $2^1/_2$ Liter Salzsäure und 5 Liter Wasser und lässt in die mit Eis abgekühlte Lösung eine Lösung von 350 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Das erhaltene Product (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird sodann vorsichtig durch allmählichen Zusatz von 600 g Zinkstaub (theoretisch 420 g) reducirt, bis die Lösung nur noch hellroth erscheint. Man dampft hierauf die filtrirte Lösung ein, macht nach dem Erkalten mit Natronlauge alkalisch (bis das Zinkoxyd wieder in Lösung gegangen) und schüttelt mit Benzol aus. Durch Destillation wird das Benzol von dem Amidodimethylanilin getrennt.

Die Base ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich und bildet lange, weisse, bei 41° schmelzende Nadeln. Sie siedet bei 257° und bildet in Wasser leicht lösliche Salze. Ihre Acetylverbindung bildet bei 130° schmelzende Blättchen und siedet bei 335°.

Wird sie in Gegenwart von *m*-Toluylendiamin oxydirt, so bildet sich derselbe Farbstoff, Neutralroth, welcher auch aus *m*-Toluylendiamin und Nitrosodimethylanilin erhalten wird. Bei der Oxydation von 1 Mol. Dimethyl-*p*-phenylendiamin und 2 Mol. Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilin entstehen Safranine. Wird Amidodimethylanilin

in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid oxydirt oder nach der Oxydation durch Eisenchlorid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich Methylenblau. Im letzteren Falle muss Oxydation und Schwefelwasserstoffzusatz schnell auf einander folgen.

Methyläthylanilin: $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)$,

entsteht bei der Methylirung von Aethylanilin oder Aethylirung von Methylanilin und siedet bei 201°.

Diäthylanilin: $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$.

wird durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Aethylalkohol unter Druck im Autoclaven dargestellt.

Farbloses, bei 213,5° siedendes Oel vom spec. Gew. 0.936 bei 18°. Durch salpetrige Säure entsteht Nitrosodiäthylanilin: $C_6H_4(NO) \cdot N(C_2H_5)_2$, welches aus Aether in grossen, glänzenden Prismen, die bei 84° schmelzen, krystallisirt. Hieraus entsteht beim Kochen mit Alkalien Nitrosophenol und Diäthylamin.

Das Chlorplatinat des Diäthylanilins bildet gelbrothe Krystalle.

Das Diäthylanilin dient zur Darstellung des Brillantgrüns. Die Prüfung des Präparates geschieht durch Bestimmung des Siedepunktes, des specifischen Gewichtes und durch die Erwärmungsprobe mit Essigsäureanhydrid.

Methylbenzylanilin: $C_6H_5-N<^{CH_3}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$,

entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Monomethylanilin und bildet eine bei 310° fast unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Aethylbenzylanilin: $C_6H_5-N<^{C_2H_5}_{CH_2 \cdot C_6H_5}$,

aus Monoäthylanilin und Benzylchlorid erhalten, siedet bei 285° bei 710 mm Ba.

Methyldiphenylamin: $C_6H_5—N(CH_3)—C_6H_5$,

entsteht schon unter 100° ohne Druck bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylamin. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Methylalkohol bei 250 bis 300°.

Darstellung. Ein Gemenge von 100 kg Diphenylamin, 68 kg Salzsäure von 1.17 spec. Gew. und 24 kg Methylalkohol wird bei 10 bis 15 Atm. Druck etwa 10 Stunden in einem Autoclaven auf 250 bis 300° erhitzt. Nach beendigter Reaction werden die Basen mit Aetznatron abgeschieden, abgegossen und destillirt. Schliesslich wird das Methyldiphenylamin durch Salzsäure von unangegriffenem Diphenylamin befreit, indem das letztere ein festes, die tertiäre Base ein flüssiges Salz bildet, welche durch Filtration trennbar sind. Das salzsaure Methyldiphenylamin wird durch Behandeln mit viel Wasser zerlegt und die freie Base durch Destillation gereinigt.

Bei 282° siedendes Oel. Seine Salze sind unbeständig und werden durch Wasser leicht zerlegt. Von rauchender Salzsäure wird es bei 150° in Chlormethyl und Diphenylamin zersetzt.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH_2—C_6H_4—N(CH_3)_2,$$

wird durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin dargestellt und bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende, bei 90 bis 91° schmelzende Blätter. Schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol löslich; destillirt unzersetzt. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Tetramethyldiamidothiobenzophenon; wird diese Reaction im Ammoniakstrome vorgenommen, so entsteht Auramin.

Dimethyldiamidodi-*o*-tolylmethan:

$$CH_3.HN(H_3C)C_6H_3—CH_2—C_6H_3(CH_3)NH.CH_3,$$

wird nach D. R.-P. Nr. 67478 dargestellt, wenn man in ein Gemenge von 2 Mol. Monomethyl-*o*-Toluidin und 1 Mol. Formaldehyd unter Abkühlung 1 Mol. Salzsäuregas einleitet und die Masse 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Die aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirte Base bildet farblose, bei 86 bis 87° schmelzende Tafeln. Sie dient zur Darstellung des Auramin G.

Tetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan, Leukobase des Malachitgrüns: $C_{23}H_{26}N_2 = CH \begin{cases} C_6H_5 \\ [1]\, C_6H_4\, [4]\, N(CH_3)_2, \\ [1]\, C_6H_4\, [4]\, N(CH_3)_2 \end{cases}$

wird aus Bittermandelöl und Dimethylanilin in Gegenwart von Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzink erhalten:

$$C_6H_5.COH + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{23}H_{26}N_2 + H_2O.$$

Sie entsteht ferner durch Reduction des Malachitgrüns mit Zink und Salzsäure, aus Diamidotriphenylmethan und Jodmethyl und bei der Destillation von Dimethylanilinphtalin mit Baryt.

Darstellung. 100 Thle. Dimethylanilin und 40 Thle. Bittermandelöl werden unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade nach und nach mit 100 Thln. festem Chlorzink [1]) versetzt und längere Zeit erwärmt. Da hierbei häufig eine dicke, zähe Masse entsteht, die nur langsam weiter verändert wird, so ist es vortheilhaft, so viel Wasser zuzugeben, bis wieder ein homogener, nicht zu dicker Brei erhalten wird; dann wirkt die stark concentrirte Lösung von Chlorzink ebenso gut condensirend wie das feste Chlorid. Ist der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden, und scheidet sich mit Alkali nur wenig Dimethylanilin ab, so wird das Reactionsproduct mit Natronlauge alkalisch gemacht und unzersetztes Bittermandelöl und Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Beim Erkalten erstarrt die Base (Ausbeute 90 Proc.) bald zu einer krystallinischen, harten Masse, welche sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol leicht reinigen lässt.

Eigenschaften. Das Tetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan ist unlöslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Toluol löslich und bildet entweder aus Alkohol Blättchen, die bei 93 bis 94°, oder (aus Benzol) Nadeln, die bei 102° schmelzen. In trockenem Zustande hält es sich in geschlossenen Gefässen unverändert, an der Luft färbt es sich blaugrün. Mit Jodmethyl geht es in ein Jodmethylat: $C_{23}H_{26}N_2 . 2\,CH_3J$, über, welches in Wasser leicht lösliche, bei 231° schmelzende Blättchen bildet. Salpetersäure verwandelt die Base in ein Hexanitroderivat, das bei 200° schmelzende, goldgelbe Nadeln bildet. Oxydationsmittel (Braunstein, Bleisuperoxyd, Chloranil, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat) verwandeln die Base in einen grünen Farbstoff, dessen Salze als Bittermandelölgrün, Malachitgrün, Victoriagrün etc. in den Handel kommen. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Tetramethyldiamidotriphenylmethan Sulfosäuren. Wird es mit concentrirter Salzsäure auf

---

[1]) Im Grossen verwendet man gewöhnlich Schwefelsäure.

180° erhitzt, so ensteht Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin: $C_6H_5 . CO . C_6H_4N(CH_3)_2$.]

Salze. Das Tetramethyldiamidotriphenylmethan ist eine zweisäurige Base. Ihre Salze werden, besonders in alkoholischen Lösungen, rasch zu Malachitgrün oxydirt.

Das Chlorhydrat: $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl$, bildet concentrisch gruppirte, farblose, in Wasser sehr lösliche Nadeln, welche beim Versetzen der Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Alkohol und Aether erhalten werden; mit Platinchlorid liefert es ein weisses, sich an der Luft etwas grün färbendes Platindoppelsalz: $C_{23}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Das pikrinsaure Salz: $C_{23}H_{26}N_2 . 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln.

Tetraäthyldi-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{27}H_{34}N_2 = C_6H_5 . CH\begin{cases}[1]\,C_6H_4\,[4]\,N(C_2H_5)_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(C_2H_5)_2\end{cases},$$

entsteht durch Reduction von Brillantgrün oder bei der Condensation von Benzaldehyd und Diäthylanilin in Gegenwart von Condensationsmitteln. Bei Anwendung von Chlorzink ist die Temperatur höher als bei der entsprechenden Methylverbindung zu nehmen. Mit wasserfreier Oxalsäure findet die Reaction am besten bei circa 140° statt. Die Leukobase ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich und schmilzt bei 62°. Die geschmolzene Leukobase erstarrt viel schwerer als die entsprechende Methylverbindung. Bei der Oxydation geht sie in Brillantgrün über. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie in das bei 78° schmelzende Benzoyldiäthylanilin: $C_6H_5 . CO . C_6H_4N(C_2H_5)_2$, und Diäthylanilin gespalten.

m-Nitrotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{23}H_{25}(NO_2)N_2 = CH\begin{cases}[1]\,C_6H_4\,[3]\,NO_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2\end{cases},$$

entsteht bei der Einwirkung von Metanitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Säuren oder Chlorzink und bildet aus Alkohol gelbe, bei 152° schmelzende Prismen, welche ziemlich schwer in Aether, Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol löslich sind. Mit Säuren bildet es farblose Salze. Oxydationsmittel verwandeln es in Metanitrobittermandelölgrün, dessen Pikrat: $C_{29}H_{26}N_6O_9$, kleine, grüne Nadeln bildet. Reductionsmittel führen das Metanitrobittermandelölgrün, sowie die obige Leukobase in *m*-Amidotetramethydi-*p*-amidotriphenylmethan über.

In analoger Weise wird das zur Darstellung des Patentblaus dienende *m*-Nitrotetraäthyldi-*p*-amidotriphenylmethan dargestellt.

m-Amidotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan:

$$CH \begin{cases} [1]\,C_6H_4\,[3]\,NH_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2, \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \end{cases}$$

wird bei der Reduction von *m*-Nitrotetramethyldi-*p*-amidotriphenylmethan erhalten und bildet aus Ligroïn farblose, bei 130° schmelzende Nadeln. Durch Oxydationsmittel entsteht ein grüner Farbstoff. Es dient zur Darstellung von Azogrün.

Pentamethyltri-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{24}H_{29}N_3 = CH \begin{cases} [1]\,C_6H_4\,[4]\,NHCH_3 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2. \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Diese nur wenig gekannte Base bildet sich als Hauptproduct neben der folgenden Verbindung durch Reduction des Methylvioletts.

Hexamethyltri-*p*-amidotriphenylmethan:

$$C_{25}H_{31}N_3 = CH \begin{cases} [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2, \\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,N(CH_3)_2 \end{cases}$$

entsteht durch Reduction des Hexamethylvioletts und durch Condensation von Dimethylamidobenzaldehyd mit Dimethylanilin.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 173° schmelzenden Blättchen.

Dimethyl-α-naphtylamin: $C_{10}H_7 . N(CH_3)_2$,
bildet sich durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Jodmethyl und Holzgeist auf 100° oder beim Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Holzgeist auf 180°. Es ist eine grün fluorescirende, bei 267° siedende Flüssigkeit, welche nach Petroleum riecht.

Diäthyl-α-naphtylamin: $C_{10}H_7 . N(C_2H_5)_2$,
bildet sich nach B. Smith durch etwa achtstündiges Erhitzen von 10 Thln. α-Naphtylamin, 15 Thln. Bromäthyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohre auf 120° und ist ein gelbes, bei 290° siedendes Oel.

Dimethyl-β-naphtylamin: $C_{10}H_7 . N(CH_3)_2$,
wird bei der Einwirkung von Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° erhalten und bildet Krystalle, welche bei 46° schmelzen und bei 305° destilliren.

Methylphenyl-α-naphtylmin: $C_{10}H_7-N<^{CH_3}_{C_6H_5}$,

entsteht durch Erhitzen von Phenyl-α-naphtylamin mit Methylalkohol und Salzsäure unter Druck. Grünlich gefärbtes Oel, dessen Lösung blaue Fluorescenz zeigt, dient zur Darstellung von Victoriablau.

Pyridinbasen.

a) Pyridine.

Pyridin: C_5H_5N = [Ringformel mit N].

Das Pyridin entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Es ist daher im Thieröl und Steinkohlentheer vorhanden.

Es bildet eine bei 117° siedende, scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 0,98 besitzt und in Wasser und Alkohol löslich ist. Es dient in der Medicin gegen Asthma.

Das Nitrat und das Sulfat der Base sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Platindoppelsalz: $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, bildet orangegelbe Prismen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind.

Picolin: C_6H_7N.

Das Picolin oder Methylpyridin kann der Theorie nach in drei isomeren Modificationen vorkommen.

Bekannt sind besonders die als α- und β-Picolin unterschiedenen Basen, von denen das erste bei 133°, das zweite bei 142° siedet.

b) Chinoline.

Chinolin: [Ringformel mit N],

wird durch Erhitzen von Anilin, Schwefelsäure und Glycerin mit Nitrobenzol dargestellt.

Darstellung. Man vermischt 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 100 g concentrirter Schwefelsäure und etwas festem

Eisenchlorid [1]), schüttelt die warm gewordene Masse, bis sich das Anilinsulfat vollständig gelöst hat, und erhitzt sie auf dem Sandbade. Sobald die Reaction beginnt, wird der Kolben von dem Sandbade entfernt, und nachdem sie nachgelassen hat, ca. zwei Stunden erhitzt. Ist nur wenig unverändertes Nitrobenzol bemerkbar, so fügt man Wasser zu und treibt das Nitrobenzol über. Der Rückstand wird alkalisch gemacht, und das Gemenge von Anilin und Chinolin entweder mit Wasserdampf übergetrieben oder durch Aether extrahirt. Schliesslich wird das Anilin zum grössten Theil durch fractionirte Destillation von dem Chinolin getrennt. Die letzten Reste von Anilin werden durch Behandeln der Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat entfernt. Nach beendigter Oxydation wird alkalisch gemacht und das Chinolin mit Wasserdampf übergetrieben. Oder man führt das Anilin in Diazobenzolchlorid über, kocht letzteres mit Wasser, macht alkalisch und treibt das Chinolin über. Die Ausbeute an rohem Chinolin beträgt 70 bis 75 Proc. von dem Gewichte des Gemisches von Anilin und Nitrobenzol, d. h. 60 Proc. der theoretischen Menge. Spuren von Anilin im Chinolin lassen sich bequem mit Chloranil nachweisen. Das aus Anilin und Chloranil gebildete Diphenylamidodichlorchinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Dagegen wirkt das Chloranil auf Chinolin nicht ein.

Farblose, bei 238° siedende Flüssigkeit, welche bei 20° das spec. Gew. 1,094 besitzt.

Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt das Chinolin in ein bei 89° schmelzendes Nitrochinolin. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Sulfosäuren.

Chinolin dient als Antisepticum in Mundwässern, ebenso das weinsaure Salz.

Salze. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Das Chlorzinkdoppelsalz: $(C_9H_7N . HCl)_2 . ZnCl_2$, bildet in Wasser schwer lösliche, grosse Krystalle. — Platindoppelsalz: $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 + 2 H_2O$, orangegelbe Nadeln (Skraup); krystallisirt nach Baeyer mit 1 Mol. H_2O. — Chromat: $(C_9H_7N)_2 H_2Cr_2O_7$, bildet gelbe Nadeln. — Das Pikrat bildet feine, hellgelbe, bei 203° schmelzende Nadeln. — Das weinsaure Salz (*chinolinum tartaricum*), $3 C_9H_7N + 4 C_4H_6O_6$, bildet grosse, flache Nadeln. — Das salicylsaure Salz: $C_9H_7N + C_7H_6O_3$ (löslich in 80 Thln. Wasser), kommt als ein röthlichgrau gefärbtes Pulver in den Handel und dient als Antifebrile und Antisepticum; auch das sulfocyansaure Chinolin [2]) findet in der Medicin Verwendung.

Chinaldin: (Strukturformel: Chinolinring mit N) —CH_3

entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Salzsäure und Acetaldehyd am aufsteigenden Kühler oder beim Schmelzen der aus Aldehyd

---

[1]) Knueppel empfiehlt in seinem D. R.-P. Nr. 87334 die Anwendung von Anilin (50), Arsensäure (76), Glycerin (150) und Schwefelsäure (150). — [2]) Vergl. D. R.-P. Nr. 80768 und 86251 (Edinger).

und salzsaurem Anilin entstehenden Base mit Chlorzink. Die erstere Methode ist für die Herstellung des Chinaldins im Laboratorium die bequemere; die letztere (D. R.-P. Nr. 28217) wird im Grossen angewendet.

Darstellung. 1. Aus Salzsäure, Anilin und Acetaldehyd. Man erhitzt in einem mit absteigendem Kühler versehenen Glaskolben, welcher sich im Wasserbade befindet, 300 g Anilin, 600 g rohe Salzsäure und 20 g Chlorzink und leitet innerhalb drei Stunden 250 g Acetaldehyd ein. Die Reaction wird schliesslich durch anderthalbstündiges directes Kochen des Gemisches auf dem Sandbade vollendet. Die Base wird mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf übergetrieben und durch Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute an rohem Chinaldin (bei 210 bis 256° siedend) beträgt 318 g.

2. Aus der aus Acetaldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen Base. 500 g der festen Base, welche bei der Einwirkung von 3 Mol. Acetaldehyd auf die wässerige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Anilin entsteht, werden in 370 g Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 250 g Chlorzink zur Trockne gedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird sodann in einem geschlossenen, mit Rührer versehenen eisernen Topf über freier Flamme verschmolzen. Zunächst entweicht Wasser, alsdann wird die Masse bei 130 bis 140° sehr zähflüssig, so dass nicht mehr gerührt werden kann. Nach weiterer Steigerung der Temperatur wird die Schmelze wieder dünnflüssig, wobei mit Wasser ein schlecht riechendes Oel übergeht. Bei 180 bis 200° tritt starkes Aufschäumen ein, so dass schnell gerührt werden muss, um ein Ueberschäumen zu verhüten. Die Temperatur der Schmelze wird schliesslich bis auf 280° gesteigert und kurze Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst, alkalisch gemacht und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das Chinolin geht schwer (mit 100 Thln. Wasser) über. Das vom Wasser befreite Oel wird fractionirt, wobei die Hauptmenge (ca. 175 g) bei 238 bis 258° übergeht.

Farbloses, stark lichtbrechendes, bei 243° siedendes Oel, welches beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Chinophtalon liefert.

Salze. Das Chinaldin ist eine einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze liefert. Von diesen sind Chlorhydrat, Nitrat, Acetat und Sulfat leicht, das Pikrat und Chromat schwer löslich. Sehr schön krystallisirt das Chlorzinkdoppelsalz. Das Pikrat: $C_{10}H_9N + C_6H_3N_3O_7$, bildet hellgelbe Krystalle, die schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Das saure Chromat: $(C_{10}H_9N)_2 . Cr_2O_7H_2$, krystallisirt in zolllangen, gelbrothen Nadeln. Das Platindoppelsalz: $(C_{10}H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt ohne Krystallwasser in gelben Nadeln, die bei 226° schmelzen.

Ammoniumbasen.

Von derartigen Verbindungen kommen einige Amidoderivate als Ausgangsmaterialien für Azofarbstoffe (Janusfarben) in Betracht. Diese Amidoderivate werden nach dem D. R.-P. Nr. 87997 und

D. R.-P. Nr. 88557 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning dargestellt.

Auf Grund dieser Patente geht man entweder von Nitroammoniumbasen aus und reducirt dieselben, oder man alkylirt aromatische Diamine, bei welchen eine Amidogruppe so umgebildet ist, dass sie keine basische Eigenschaften mehr besitzt und dann die dabei erhaltenen Producte spaltet.

Zur Reduction der Nitroammoniumbasen eignet sich Zink und Salzsäure, wobei die Amidoammoniumbasen in Form von gut krystallisirenden Zinkdoppelsalzen abgeschieden werden.

m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid:

$$O_2N-C_6H_4-N(CH_3)_3Cl$$

erhalten durch Methylirung von *m*-Nitrodimethylanilin oder Nitrirung von Trimethylphenylammoniumchlorid, liefert mit Zink und Salzsäure das in derben, farblosen Prismen krystallisirende, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlösliche Zinkdoppelsalz der Amidoammoniumbase, woraus nach Abscheidung des Zinks mit Soda das Chlorid der Ammoniumbase in farblosen Prismen erhalten wird.

Azine.

Orexin: (Strukturformel: H_2, N—C_6H_5, N)

Diese Base entsteht nach D. R.-P. Nr. 51712 (Kalle u. Co.) bei der Einwirkung von Natriumformanilid auf *o*-Nitrobenzylchlorid, Reduction des dabei entstehenden *o*-Nitrobenzylformanilids mit Zinn und Salzsäure zur Amidoverbindung und Eindampfen des salzsauren Salzes, wobei unter Abspaltung von Wasser das salzsaure Phenyldihydrochinazolin erhalten wird.

Die durch Alkalien in Freiheit gesetzte Base (Orexinbase) bildet ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches als Stomachicum bei Appetitlosigkeit empfohlen wird.

Das mit 2 Mol. H_2O krystallisirende salzsaure Salz (Orexin hydrochloricum) bildet farblose, bei 80° schmelzende Nadeln, welche sich in 13 bis 15 Thln. Wasser lösen.

Diazoverbindungen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure, resp. Natriumnitrit (1 Mol.) und Salzsäure (2 Mol.) oder Schwefelsäure (1 Mol.) auf primäre aromatische Monamine (1 Mol.) entstehen quantitativ die von Griess entdeckten, für die Herstellung von Azofarbstoffen und Hydrazinen technisch sehr wichtigen Diazoverbindungen [1]).

Die Reaction erfolgt bei Anilin nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5.NH_2} + 2HCl + NaNO_2 = 2H_2O + NaCl + \underset{\text{(Diazobenzolchlorid)}}{C_6H_5.N{=}N.Cl.}$$

Primäre Diamine vom Typus des Benzidins und primäre Triamine vom Typus des *p*-Leukanilins, bei welchen die Amidogruppen sich an verschiedenen Benzolkernen befinden, liefern die analogen Tetrazoverbindungen resp. Hexazoverbindungen:

$$\underset{\text{(Benzidin)}}{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\ |\\ C_6H_4.NH_2\end{matrix}} + 4HCl + 2NaNO_2 = 4H_2O + 2NaCl + \underset{\text{(Tetrazodiphenylchlorid),}}{\begin{matrix}C_6H_4.N{=}N.Cl\\ |\\ C_6H_4.N{=}N.Cl\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{(}p\text{-Leukanilin)}}{CH\left|\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.} + 6HCl + 3NaNO_2 = 6H_2O + 3NaCl + \underset{\text{(Hexazotriphenylmethanchlorid).}}{CH\left|\begin{matrix}C_6H_4.N{=}N.Cl\\ C_6H_4.N{=}N.Cl\\ C_6H_4.N{=}N.Cl\end{matrix}\right.}$$

Bei der Darstellung der Diazoverbindungen (Tetrazoverbindungen, Hexazoverbindungen), der sog. Diazotirung, verfährt man gewöhnlich in der Weise, dass man in die Auflösung des betreffenden Amins in der genügenden Menge Salzsäure oder seltener Schwefelsäure, oder bei unlöslichen Aminen (z. B. Amidosulfosäuren) in die mit Säure versetzte Suspension so lange eine Auflösung der berechneten Menge Natriumnitrit zulaufen lässt, bis die Base vollständig in die Diazoverbindung übergegangen ist. Selten wird festes Natriumnitrit verwendet. Die Diazotirung ist vollendet, wenn auch nach einigem Stehen eine Probe der Lösung auf Jodkaliumstärkepapier oder Jodcadmiumstärkepapier eine Bläuung hervorruft. Die nicht substituirten Diazoverbindungen des Benzols und dessen Homologen sind in wässeriger Lösung durch Wärme leicht zersetzlich, so dass bei ihrer Darstellung stark mit Eis gekühlt werden muss. Die Diazoverbindungen aus nitrirten Basen oder Amidoazoverbindungen

[1]) Ueber die Constitution derselben vergl. auch Blomstrand, Ber. (1896) **29**, Ref. 93.

der Benzolreihe, auch Diphenyl- und Naphtalinderivate sind weniger leicht zersetzlich; bei einigen Basen ist sogar die Anwendung von erhöhter Temperatur angezeigt.

Freie, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure kommt nur dann zur Verwendung, wenn es sich darum handelt, in Wasser leicht lösliche Salze von Diazoverbindungen für wissenschaftliche Untersuchungen in fester Form zu isoliren, was in der Weise geschieht, dass man diese Salze aus ihren Lösungen mittelst Alkohol und Aether abscheidet. Bei in Wasser schwer löslichen und weniger zersetzlichen Salzen von Diazoverbindungen ist die Abscheidung mittelst Alkohol und Aether jedoch nicht nöthig, wie bei einigen Nitraten oder den innere Salze bildenden, meist schwer löslichen Diazoverbindungen aus Amidosulfosäuren.

Als feste Diazoverbindung werden ausserdem für Färbe- und Druckgewerbe gewisse haltbare Diazoverbindungen und Tetrazoverbindungen als schwer lösliche Salze, als Nitrosamine, durch Eindampfen im Vacuum, Zusatz von Glaubersalz zu den Sulfaten in schwefelsaurer Lösung abgeschieden und in den Handel gebracht (Eisfarben). Vergl. die D. R.-P. Nr. 80652, 81039, 85387, 86367, 88949, 89437, 89998, 92169, 93109, 93305, 94280, 94495, 97933.

Diese haltbaren Diazo- resp. Tetrazoverbindungen werden namentlich aus *p*-Nitranilin, Benzidin und analogen Basen hergestellt.

Verhalten der Diazoverbindungen (Tetrazoverbindungen) etc.

Die Diazoverbindungen zeichnen sich durch eine grosse Reactionsfähigkeit und Zersetzlichkeit aus. Ihre Salze, weniger die Diazoamidoverbindungen (s. u.), sind in fester Form meistens sehr explosiv und können im trockenen Zustande leicht durch Erhitzen, Schlag oder Stoss zum Explodiren gebracht werden. Letzteres geschieht mit grosser Heftigkeit, so dass beim Arbeiten mit grösseren Mengen fester, trockener Diazoverbindungen die grösste Vorsicht geboten ist.

Die Salze der Diazoverbindungen sind sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich und können daher durch Zusatz dieser Flüssigkeiten zu den wässerigen Lösungen abgeschieden werden. Sie sind meistens krystallinisch und bilden weisse oder gelblich gefärbte Nadeln. Die Perbromide besitzen eine gelbe oder rothe Farbe. Die Diazoamidoverbindungen sind meist gelb oder roth gefärbt und krystallinisch.

Mit Hülfe der Diazoverbindungen kann man leicht die Umwandlung von primären Aminen in die entsprechenden Kohlen-

wasserstoffe [1]), Halogenderivate [2]), Nitrile [3]), Nitrokörper [4]), Phenoläther [5]) und Phenole [6]) bewirken, indem man die Amidogruppe durch Wasserstoff, Halogenatome, die Cyangruppe CN, die Nitrogruppe oder den Wasserrest ersetzt. Die Diazoverbindungen sind daher bei der Entscheidung von Stellungsfragen in der aromatischen Reihe ein wichtiges Hülfsmittel und beanspruchten von jeher ein grosses, theoretisches Interesse. Reductionsmittel [7]) verwandeln die Diazoverbindungen direct in Hydrazine; letztere können aber auch so erhalten werden, dass man die Diazoverbindungen zunächst in diazosulfosaure Salze, dann in hydrazinsulfosaure Salze verwandelt und letztere mit Salzsäure in Hydrazin und saures schwefelsaures Salz spaltet. Alkalien verwandeln die basischen Diazoverbindungen in die saure Eigenschaften zeigenden Isodiazoverbindungen [8]).

Diazoverbindungen liefern in neutraler, alkalischer oder schwach saurer (essigsaurer) Lösung mit primären aromatischen Aminen Diazoamidoverbindungen:

$$C_6H_5 . N{=}N . Cl + C_6H_5 . NH_2 = HCl + C_6H_5 . N{=}N . NH . C_6H_5.$$
(Diazobenzochlorid) (Anilin) (Diazoamidobenzol)

---

[1]) a) Kochen der Diazoverbindung mit Aethylalkohol neben Aldehyd: Griess, Ann. (1866) **137**, 67. b) Behandeln der Basen in Alkohol mit salpetriger Säure, resp. Natriumnitrit und Schwefelsäure, Aethylnitrit oder Amylnitrit. c) Alkalische Lösung von Zinnoxydulnatron: Friedländer, Ber. (1889) **22**, 587. d) Indirect durch Ueberführung in Hydrazine und Oxydation derselben mit Kupfervitriol: Ber. (1885) **18**, 90, 92, oder Eisenchlorid: Ber. (1885) **18**, 786, Anm. — [2]) a) Chlor und Brom mit Kupferchlorür und Kupferbromür nach Sandmeyer, Ber. (1884) **17**, 1633, 2650; (1890) **23**, 1880; Angeli, Ber. (1891) **24** c, 952; Erdmann, Ann. (1893) **272**, 141; Kupferpulver: Gattermann, Ber. (1890) **23**, 1218; (1892) **25**, 1091, Anm.; Tobias, Ber. (1890) **23**, 1628. b) Jod mit Jodkaliumlösung: Griess, Ann. (1866) **137**, 76. — [3]) Mit Kaliumkupfercyanür nach Sandmeyer: Ber. (1884) **17**, 2653; (1885) **18**, 1492. — [4]) Sandmeyer, Ber. (1887) **20**, 1494. — [5]) Kochen der Diazoverbindung — besonders höhere Homologe des Diazobenzols — mit Alkoholen: Einwirkung von Phenolen auf Diazoverbindungen: E. Wroblewsky, Zeitschr. (1870), N. F., **6**, 164; Ber. (1884) **17**, 2703; Hoffmeister, Ann. (1871) **159**, 194; Fittica, Ber. **11**, 1209; Hayduck, Ann. (1874) **172**, 215; Zander, Ann. (1879) **198**, 25; Brown, Ber. (1883) **16**, 570; G. Schultz, Ber. (1884) **17**, 468, 475; S. Haller, Ber. (1884) **17**, 1887; A. W. Hofmann, Ber. (1884) **17**, 1917; Ira Remsen, Ber. (1885) **18**, 65. — [6]) Kochen der wässerigen Lösung: Griess, Ann. (1866) **137**, 67. Bei dieser Reaction ist es für die Erzielung einer guten Ausbeute erforderlich, die Sulfate der Diazoverbindungen anzuwenden, auch scheint es manchmal geeignet, die zu kochende Lösung stark mit Schwefelsäure anzusäuern, wodurch Harzbildung vermieden wird. Die salpetersauren Salze der Diazoverbindungen liefern beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen Nitrophenole und sind daher für die Darstellung von Phenolen aus Diazoverbindungen nicht brauchbar. Neben den Phenolen entstehen die Aether derselben in kleiner Menge. — [7]) Siehe Hydrazine. — [8]) Schraube und Schmidt, Ber. (1894) **27**, 514; Bamberger, Ber. (1894) **27**, 679, 2582, 2939; Hantzsch, Ber. (1894) **27**, 1702, 2968; (1895) **28**, 444, 1218, 1734, 2002; (1897) **30**, 71.

Ist die Base und die diazotirte Base ungleich, so entstehen trotzdem öfters durch anscheinende Verschiebung der Stickstoffbindungen gleiche Producte, z. B. liefern Diazobenzol mit *p*-Toluidin dasselbe Diazoamidobenzoltoluol, nämlich Diazobenzol-*p*-toluidin: $C_6H_5 . N{=}N . NH . C_6H_4 . CH_3$, welches auch aus *p*-Diazotoluol und Anilin entsteht.

Die Diazoamidoverbindungen verhalten sich ähnlich den Diazoverbindungen, verpuffen beim Erhitzen — wenn auch weniger heftig als die Diazoverbindungen —, zersetzen sich ähnlich diesen beim Kochen mit Wasser oder leicht mit Säuren und liefern auch bei anderen Reactionen dieselben Producte, welche aus der Diazoverbindung entstehen. Das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom kann durch Metall und Alkylreste ersetzt werden.

Mit einigen primären Aminen treten die Diazoverbindungen besonders leicht in neutraler und sogar in alkalischer Lösung zu den den Diazoamidoverbindungen isomeren Amidoazoverbindungen zusammen. Dieses geschieht überall da, wo das zu der Amidogruppe jener Amine in Ortho- oder Parastellung befindliche Kohlenstoffatom mit einem Wasserstoffatom verbunden ist, welches leicht beweglich ist. Derartige Amine sind z. B. *m*-Phenylendiamin, *m*-Toluylendiamin aus α-Dinitrotoluol, α-Naphtylamin, Naphthionsäure etc. Bei anderen primären Basen ist zu dieser Reaction die Gegenwart einer starken Säure erforderlich, z. B. bei Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Xylidin.

Diazoamidoverbindungen verhalten sich hierbei den Diazoverbindungen ganz analog und geben ebenfalls Amidoazoverbindungen, worauf die sog. moleculare Umlagerung der ersteren beruht:

$$\underset{\text{(Diazoamidobenzol)}}{C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5} + \underset{\text{(Salzsaures Anilin)}}{C_6H_5 . NH_2 . HCl} = \underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5 . NH_2}$$
$$+ \underset{\text{(Salzsaures Amidoazobenzol)}}{C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2 . HCl.}$$

Primäre Basen, bei denen das zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom nicht mit Wasserstoff-, sondern mit Alkylgruppen vereinigt ist, reagiren in wässeriger Lösung gewöhnlich nicht mit Diazoverbindungen oder Diazoamidoverbindungen. Diazoamido-*p*-toluol und analoge Verbindungen können jedoch in die isomere Amidoazoverbindung umgewandelt werden, wenn man sie in trockenem Zustande in den betreffenden Basen auflöst und mit den salzsauren Salzen diese Base einige Zeit gelinde erwärmt.

Secundäre aromatische Amine liefern mit Diazoverbindungen je nach der Constitution der Basen und der Diazoverbindungen entweder Diazoamidoverbindungen oder Amidoazoverbindungen [1].

---

[1] Nölting u. Binder, Ber. (1887) 20, 3016.

Mit tertiären Basen, bei denen das zur alkylirten Amidogruppe in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom mit Wasserstoff vereinigt ist, werden mit Diazoverbindungen Amidoazokörper erhalten.

Phenole reagiren in alkalischer Lösung auf Diazoverbindungen [1]) und Diazoamidoverbindungen [2]), wenn das zur Hydroxylgruppe in Parastellung oder, wenn dieses besetzt ist, in Orthostellung befindliche Kohlenstoffatom mit Wasserstoff verbunden ist und liefern Oxyazoverbindungen. Auf der Darstellung zahlreicher technisch verwendbarer Oxyazoverbindungen und Amidoazoverbindungen, welche als Azofarbstoffe in den Handel kommen, beruht die technische Bedeutung der Diazoverbindungen.

Aus der grossen Anzahl von Diazoverbindungen werden im Folgenden einige Beispiele angeführt.

Salze des Diazobenzols.

Diazobenzolchlorid: $C_6H_5 . N{=}N . Cl$, wird in der Technik vielfach zur Darstellung von Azofarbstoffen und von Phenylhydrazin aus Anilinsalz, Natriumnitrit und Salzsäure fabricirt. Da die Verbindung sehr leicht zersetzlich ist, so muss stark mit Eis gekühlt werden. Lösungen von Diazobenzolchlorid, welche auch zum Titriren öfters gebraucht werden, müssen kalt gehalten werden.

Festes Diazobenzolnitrat: $C_6H_5 . N{=}N . NO_3$, sollte man nur in kleinen Mengen bereiten und trocknen. Man stellt es dar, indem man gasförmige, aus Salpetersäure und Arsenik bereitete salpetrige Säure unter starkem Abkühlen von aussen in einen Brei von salpetersaurem Anilin und Wasser bis zur Lösung und Geruch nach salpetriger Säure einleitet. Man giesst sodann in 3 Vol. Alkohol und fügt Aether hinzu, wobei das Salz sich in langen, weissen Nadeln abscheidet.

Das salpetersaure Diazobenzol ist sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Aus der wässerigen Lösung wird es auf Zusatz einer genügenden Menge Alkohol und Aether in langen, weissen Nadeln abgeschieden. In trockenem Zustande kann es längere Zeit aufbewahrt werden, ohne dass es Zersetzung erleidet. Durch Schlag und Stoss, sowie beim Erhitzen explodirt es äusserst heftig. Beim Kochen mit Wasser liefert es Phenol, Stickstoff und Salpetersäure, sowie kleine Mengen von Nitrophenolen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol entstehen. Mit pikrinsaurem Natrium oder Pikrinsäure geht es in das in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether kaum lösliche, leicht zersetzliche Diazobenzolpikrat über.

Festes Diazobenzolsulfat: $C_6H_5 . N{=}N . SO_4H$, wird durch Versetzen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol und Aether

---

[1]) Kekulé u. Hidegh. — [2]) Heumann u. Oeconomides, Ber. (1887) 20, 372, 904.

in weissen Nadeln erhalten. Es ist beständiger als das Nitrat. Im Uebrigen zeigt es ganz analoge Zersetzungserscheinungen.

Diazobenzolperbromid: $C_6H_5 . N{=}N . Br_3$ oder $C_6H_5 . NBr{-}NBr . Br$, entsteht bei der Einwirkung einer Lösung von Brom in starker Bromwasserstoffsäure auf eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat oder Diazobenzolsulfat als ein braunrothes, bald erstarrendes Oel. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol kann es in gelben Blättern erhalten werden. Beim Kochen mit absolutem Alkohol oder bei der Destillation mit trockener Soda liefert es Brombenzol.

Diazobenzolplatinchlorid: $(C_6H_5 . N{=}N . Cl)_2 . PtCl_4$, wird beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit Platinchlorid und Salzsäure erhalten und bildet gelbe Prismen.

p-Nitrodiazobenzolchlorid:

$$\begin{array}{c} N{=}N . Cl \\ / \quad \backslash \\ | \qquad | \\ \backslash \quad / \\ NO_2 \end{array} ,$$

wird in grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen, namentlich *p*-Nitranilinroth, ferner Orseilleersatz etc. hergestellt.

Darstellung. a) 14 g *p*-Nitranilin werden in 90 g Salzsäure von 12° B. (Mol.-Gew. 200) kochend gelöst. Man lässt abkühlen, verdünnt mit 600 g Wasser resp. Eis und diazotirt rasch[1]) mit 100 ccm Normalnitrit bei 10°.

b) Man bringt in einen mit Rührwerk versehenen Bottich 50 kg Salzsäure von 12° B., Eis und Wasser, so dass das Gesammtvolumen 175 Liter beträgt. Andererseits rührt man 14 kg *p*-Nitranilin mit einer Lösung von 7 kg Natriumnitrit in 28 Liter Wasser an und lässt diese Mischung unter Umrühren in die Salzsäure einfliessen. Bis zum Schlusse muss Nitrit im Ueberschuss sein. Nach dem Eintragen wird noch eine halbe Stunde gerührt; man lässt absitzen und filtrirt.

c) $^3/_4$ kg *p*-Nitranilin (gepulvert) werden mit 3 Liter kaltem Wasser angerührt und alsdann mit 2400 ccm roher Salzsäure von 19° B. übergossen und unter öfterem Umrühren 10 Minuten stehen gelassen. Man giesst die Masse nun unter gutem Umrühren in 30 Liter kaltes Wasser, das sich in einem hohen Gefässe befindet (z. B. einem Steinguttopf oder einem Holzfass) und giebt dann auf einmal 410 g Nitrit, das in einer eben hinreichenden Menge Wasser gelöst ist, hinzu, rührt gut um und lässt unter zeitweiligem Umrühren eine halbe Stunde stehen. Die Flüssigkeit wird nach dieser Zeit klar sein. Von allenfalls darin herumschwimmenden gelben Partikelchen kann man sie durch Durchgiessen durch ein grobes Baumwolltuch befreien.

d) 69 g *p*-Nitranilin werden mit 200 ccm Salzsäure (ca. 20° B.) und 200 ccm Wasser kochend gelöst; zu der so erhaltenen Lösung werden 1 Liter kaltes Wasser und, nachdem sie völlig erkaltet, 500 g Eis gesetzt und als-

---

[1]) Bei langsamem Diazotiren des *p*-Nitranilins entsteht die als Niederschlag sich abscheidende Diazoamidoverbindung.

dann wird mit 250 ccm Doppelnormalnitritlösung diazotirt; auch kann das *p*-Nitranilin in der Weise gelöst werden, dass es mit 300 ccm lauwarmem Wasser übergossen wird und dann 75 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich alsdann von selbst genügend. Sie wird wie oben mit kaltem Wasser, Eis und Nitrit versetzt.

e) Zur Abscheidung des *p*-Nitrodiazobenzolchlorids in haltbarer, fester Form sind folgende Verfahren empfohlen worden.

Nach D. R.-P. Nr. 85387 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning wird *p*-Nitranilin bei Gegenwart von viel Schwefelsäure diazotirt (auf 14 kg *p*-Nitranilin kommen 7 kg Nitrit und 17 kg Schwefelsäure von 66° B. zur Verwendung) und die filtrirte Diazolösung in einem Vacuumapparate von Kupfer oder Blei bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Die Masse wird sodann mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat oder gebranntem Alaun vermischt, wodurch sie die Gestalt eines trockenen Pulvers erhalten wird. Oder es werden der wie oben erhaltenen Diazolösung gleich 50 kg Natrium- bezw. 15 kg Thonerdesulfat hinzugesetzt und damit zur Trockne verdampft.

In analoger Weise können statt *p*-Nitranilin auch andere Basen, wie Nitrotoluidin, Benzidin, Dianisidin diazotirt und in haltbare Diazoverbindungen verwandelt werden.

Die Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse und Ad. Feer empfehlen in ihrem D. R.-P. Nr. 88949 das nitrobenzolsulfosaure und im D. R.-P. Nr. 94280 naphtalindisulfosaures *p*-Diazonitrobenzol als haltbare Diazoverbindung.

Paul Becker hat sich ein Patent (D. R.-R. Nr. 89998) auf die Darstellung von naphtalinsulfosaurem Diazonitrobenzol ertheilen lassen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 93305 der Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer u. Co. wird das β_1-naphtol-α_1-sulfosaure Salz dargestellt, welches ein orangefarbiges Pulver bildet.

In dem Patente Nr. 94495 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning wird Diazonitrobenzol mit Zinnsalzen unter Zusatz von Zinkresp. Thonerdesalzen und Abstumpfung des Säureüberschusses aus neutraler oder schwach saurer Lösung ausgefällt.

L. Cassella u. Co. stellen in ihrem D. R.-P. Nr. 97933 die Diazoverbindung aus *p*-Nitranilin in fester, beständiger Form einfach in der Weise dar, dass sie *p*-Nitranilin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure diazotiren und die überschüssige Säure durch Zusatz neutraler Sulfate binden. Sie geben folgendes Beispiel:

In 80 kg Schwefelsäure wird ein Strom salpetriger Säure so lange geleitet, bis 10 kg der letzteren absorbirt sind. Man trägt dann allmählich 30 kg *p*-Nitranilin unter Kühlung von aussen ein. Zu der klaren und farblosen Lösung der Diazoverbindung fügt man dann 120 kg calcinirtes Glaubersalz hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse. Sie wird dann in Stücke geschlagen und diese bilden direct das Handelsproduct. Es ist vollkommen klar löslich in Wasser und unempfindlich gegen Schlag oder Hitze.

Natronlauge führt das *p*-Nitrodiazobenzolchlorid in das Natronsalz des *p*-Nitrophenylnitrosamins über, woraus mit Säuren wieder *p*-Nitrodiazobenzolchlorid regenerirt wird.

Diazoazotoluolchlorid:

$$C_6H_4(CH_3)N{=}N.C_6H_3(CH_3)N{=}N.Cl.$$

Darstellung. 260 g salzsaures Amidoazotoluol werden mit 1500 ccm Wasser und 200 ccm Salzsäure (22° B.) vermahlen, dann fügt man bei circa 15° C. 260 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) zu und filtrirt nach 15 Minuten.

Tetrazodiphenylchlorid: $ClN{=}N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}Cl$.

Darstellung. 180 g Benzidinbase werden mit 200 ccm Salzsäure (22° B.) und 1000 ccm kochendem Wasser gelöst, langsam abgekühlt und 2000 g Eis und 340 ccm Salzsäure (22° B.) zugesetzt. Dann fügt man bei 0 bis 5° C. 520 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) zu und filtrirt.

Tetrazodiphenylnitrat: $NO_3.N{=}N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}N{=}N.NO_3$.

erhält man[1]) durch Behandeln der concentrirten wässerigen Lösung von Benzidinnitrat mit salpetriger Säure. Die von etwas brauner Materie abfiltrirte Lösung giebt nach Zusatz von starkem Alkohol und Aether weisse Krystalle, welche man durch Wiederlösen in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol und Aether reinigt. Weisse oder schwach gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren und leicht in Wasser, schwerer in Alkohol sich lösen.

Tetrazodiphenylsulfat: $HSO_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}SO_4H$.

bildet weisse Nadeln, die aus dem Nitrat bei Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol sich ausscheiden. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und explodiren beim Erhitzen.

---

[1]) J. pr. Ch. 101, 91.

Tetrazoditolylchlorid: (Strukturformel: zwei Benzolringe mit je CH_3 und $N{=}N.Cl$).

Darstellung. 210 g Tolidinbase werden mit 200 ccm Salzsäure (22° B.) und 1000 ccm kochendem Wasser gelöst, dann langsam abgekühlt und mit 2000 g Eis und 340 ccm Salzsäure (22° B.) versetzt; dann fügt man bei 0 bis 5° C. 520 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) zu und filtrirt event.

Zur Haltbarmachung der Tetrazoverbindungen aus Benzidin (Tolidin, Dianisidin) wird empfohlen die Darstellung von Salzen dieser Tetrazoverbindung mit Naphtalinsulfosäuren (D. R.-P. Nr. 81039, 86367 von P. Becker), mit β-Naphtoltrisulfosäure (D. R.-P. Nr. 92169 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.), mit unterschwefliger Säure (D. R.-P. Nr. 80652 von P. Becker), sowie der Chlorzinkdoppelsalze (D. R.-P. Nr. 89437 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning).

α-Diazonaphtalinchlorid: (Strukturformel: Naphtalinring mit $N{=}N{-}Cl$).

Darstellung. Aus α-Naphtylaminbase. 143 g α-Naphtylaminbase werden mit 300 ccm heissem Wasser und 100 ccm Salzsäure (22° B.) in Lösung gebracht, unter sehr gutem Rühren 200 ccm Salzsäure (22° B.) und zum Abkühlen 2000 ccm Eis zugefügt. Nach erfolgter Abkühlung auf circa 0° C. werden unter Rühren 260 ccm Nitritlösung (290 g im Liter) langsam einfliessen gelassen und filtrirt.

Diazoamidoverbindungen.

Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$,

wurde zuerst von Griess durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Anilin erhalten.

Darstellung[1]. 50 Thle. Anilin werden in 15 Thln. englischer Schwefelsäure und etwa 1500 Thln. Wasser gelöst; wenn diese Lösung eine Temperatur von 27° besitzt, wird sie unter starkem Umrühren allmählich mit einer Lösung von 18 Thln. Natriumnitrit vermischt, wobei man durch Eintragen von Eis Sorge trägt, dass die Temperatur etwa 15 Minuten bei 27°

[1] Staedel u. Bauer, Ber. (1886) **19**, 1953; nach einer anderen Vorschrift erhält man aus 47 kg Anilin 28 kg Salzsäure von 20° B. und 17 kg Natriumnitrit, 44 bis 45 kg Diazoamidobenzol.

bleibt. Nach ungefähr einer halben Stunde hat sich das Diazoamidobenzol vollständig abgeschieden, wird abfiltrirt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute 97 bis 98 Proc.

Das Diazoamidobenzol ist unlöslich in Wasser, ziemlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether löslich und bildet goldgelbe, glänzende, bei 98° schmelzende Blätter oder platte Prismen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Verpuffung. Lässt man eine Lösung von Diazoamidobenzol in Alkohol oder Anilin mit Anilinsalz bei mässiger Temperatur stehen, so wird das isomere Amidoazobenzol gebildet.

Hydrazine [1].

Man unterscheidet primäre und secundäre Hydrazine. Die letzteren, denen die allgemeine Formel $RR'.N-NH_2$ zukommt, werden durch Reduction von Nitrosaminen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Die primären Hydrazine: $R.NH-NH_2$, entstehen durch Reduction von Diazoverbindungen. Die letztere kann direct durch Behandlung der betreffenden Diazoverbindung mit Zinnchlorür [2]) oder einer Diazoamidoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure geschehen. Oder es wird die Diazoverbindung zunächst mit saurem schwefligsaurem Alkali in ein hydrazinsulfosaures Salz verwandelt, welches letztere beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in das Hydrazin und schweflige Säure übergeht. Oder man lässt auf die Diazoverbindung ein neutrales schwefligsaures Salz einwirken. Dabei entsteht das Salz einer Diazosulfosäure. Durch Reduction der letzteren mit Zinkstaub und Salzsäure wird ein hydrazinsulfosaures Salz erhalten, woraus mit Salzsäure das salzsaure Salz des Hydrazins entsteht. Diese Reactionen, nach welchen das Phenylhydrazin im Grossen dargestellt wird, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$C_6H_5.N{=}N.Cl + Na_2SO_3 = NaCl + C_6H_5.N{=}N.SO_3Na,$$
(Diazobenzolchlorid) (diazobenzolsulfosaures Natrium)

$$C_6H_5.N{=}N.SO_3Na + H_2 = C_6H_5.NH-NH.SO_3Na,$$
(diazobenzolsulfosaures Natrium) (phenylhydrazinsulfosaures Natrium)

$$C_6H_5.NH-NH.SO_3Na + HCl + H_2O$$
(phenylhydrazinsulfosaures Natrium)
$$= NaHSO_4 + C_6H_5.NH.NH_2.HCl.$$
(salzsaures Phenylhydrazin)

---

[1]) E. Fischer, Ann. (1877) **190**, 67; (1879) **199**, 281; (1882) **212**, 316; (1883) **221**, 261; (1885) **227**, 306; (1885) **232**, 236; vergl. Ber. (1875) **8**, 1587; (1876) **9**, 111; (1878) **11**, 2206; (1883) **16**, 661, 2597, 2976; (1884) **17**, 548, 572, 2032, 3028; (1885) **18**, 299, 311. — [2]) V. Meyer, Ber. (1883) **16**, 2976.

Phenylhydrazin: $C_6H_5.NH.NH_2$[1]).

Darstellung. Man lässt eine Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid in eine kalt gesättigte und mit Eis gekühlte Lösung von 2 Mol. Natriumsulfit (Na_2SO_3) unter Umrühren einfliessen, löst dann das ausgeschiedene diazobenzolsulfosaure Natron durch gelindes Erwärmen auf und neutralisirt die Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure; die hierbei frei werdende schweflige Säure genügt, um den grössten Theil des gelben diazobenzolsulfosauren Natrons in weisses phenylhydrazinsaures Natron umzuwandeln; schliesslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung nach und nach, bis sie völlig entfärbt ist, mit Zinkstaub. Das auf diese Weise erhaltene hydrazinsulfosaure Natron wird in concentrirter heisser Lösung mit 1/3 Vol. rauchender Salzsäure versetzt, wobei die Flüssigkeit sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin erstarrt. Aus den Mutterlaugen werden durch Eindampfen noch weitere Portionen gewonnen. Das salzsaure Salz wird durch Natronlauge zersetzt, wobei sich die Base als Oelschicht abscheidet. Sie wird abgehoben und — am besten im Vacuum — destillirt.

Das Phenylhydrazin bildet frisch destillirt ein farbloses, schwach aromatisch riechendes Oel, welches beim Abkühlen in glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen erstarrt, welche bei + 17,5° schmelzen und im Vacuum unzersetzt destilliren. Bei 750 mm Druck destillirt es unter Ammoniakentwickelung bei 241 bis 242°. Das im Vacuum destillirte Phenylhydrazin ist lange haltbar, während sich das unter gewöhnlichem Druck destillirte bald am Lichte braun färbt. Mit den Wasserdämpfen ist es etwas schwerer als Anilin flüchtig. Bei 23° besitzt es das spec. Gew. 1,097. Mit Wasser, worin es wenig löslich ist, bildet es ein bei 24° schmelzendes Hydrat: $2C_6H_8N_2.H_2O$. Innerlich genommen ist es ein heftiges Gift, auf die Haut gebracht giebt es Entzündung. Durch Fehling'sche Lösung, Kupfersulfat, Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel wird es in Benzol verwandelt.

Das Phenylhydrazin condensirt sich, wie alle Hydrazine, mit Leichtigkeit unter Austritt von Wasser mit Aldehyden und Ketonen[2]). Dabei entstehen charakteristische Verbindungen, deren Bildung man zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen benutzen kann. Mit Acetessigester entsteht zunächst unter Austritt von Wasser Phenylhydrazinacetessigester, welcher durch weitere Condensation unter Austritt von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon, das Ausgangsproduct für das im Grossen dargestellte Antipyrin, sich umwandelt. Aus α-Naphtochinon entsteht mit Phenylhydrazin das auch auf anderem Wege darstellbare Anilinazo-α-naphtol.

---

[1]) E. Fischer, Ann. (1877) **190**, 81; (1886) **236**, 198; Ber. (1893) **26**, 19. — [2]) Vergl. besonders Ber. (1883) **16**, 661; (1884) **17**, 572.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_6H_5 . N_2H_3 . HCl$, ist leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Blättchen. Sulfat: $(C_6H_5 . N_2H_3)_2 H_2SO_4$, und Nitrat: $C_6H_5 . N_2H_3 . HNO_3$, bilden ebenfalls Blättchen.

Azoverbindungen.

Während in den Diazoverbindungen die Gruppe —N=N— nur mit einem Kohlenwasserstoffreste verbunden ist, enthalten die einfachsten Azokörper, die Azokohlenwasserstoffe, zwei solcher Reste. Sie entstehen durch alkalische Reduction von Nitrokörpern, wobei als Zwischenproducte Azoxykörper, für welche die Gruppe —N——N— (mit O als Brücke zwischen beiden N) charakteristisch ist, auftreten. Durch weitere Reduction gehen die Azokohlenwasserstoffe in die Hydrazokörper über, bei welcher die Gruppe —HN—NH— zwei Kohlenwasserstoffreste verbindet. Azokohlenwasserstoffe entstehen auch umgekehrt durch Oxydation der Hydrazokörper oder auch durch Oxydation primärer Amine in Gegenwart von Alkalien.

Substituirte Azokohlenwasserstoffe und zwar deren Amido- und Hydroxylderivate entstehen, wie oben bei den Diazoverbindungen auseinandergesetzt wurde, durch Einwirkung der letzteren auf aromatische Amine und Phenole.

Von den Azo-, Azoxy- und Hydrazokohlenwasserstoffen haben technisch nur das Hydrazobenzol und *o*-Hydrazotoluol Interesse.

Von den Amidoazoverbindungen sind die als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe dienenden Substanzen hier beschrieben. Die als Farbstoffe dienenden Amido- und Oxyazokörper siehe unter Azofarbstoffe.

Hydrazobenzol: C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 (zwei Benzolringe, durch —NH—NH— verbunden).

Darstellung siehe S. 93.

Das Hydrazobenzol ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet weisse, bei 131° schmelzende Blättchen, die schon an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, in Azobenzol übergehen. Bei der trockenen Destillation wird es in Anilin und Azobenzol verwandelt. Essigsäureanhydrid liefert beim Kochen das bei 105° schmelzende Diacetylhydrazobenzol: $C_{12}H_{10}N_2 . (C_2H_3O)_2$. In der Kälte entsteht das bei 159° schmelzende Monoacetylhydrazobenzol. Mit Säuren erfährt das Hydrazobenzol eine moleculare

Umlagerung und geht in ein Gemenge von zwei mit ihm isomeren

Diamidodiphenylen: $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$ (Benzidin und β-Diamidodiphenyl), und *o*-Amidodiphenylamin über.

o-Hydrazotoluol: CH_3-Benzolring—NH—NH—Benzolring-CH_3,

entsteht durch alkalische Reduction des *o*-Nitrotoluols (siehe S. 95) und bildet Blättchen. Durch Säuren wird es der Hauptsache nach in *o*-Tolidin umgewandelt.

Azobenzol: Benzolring—N=N—Benzolring,

in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, gelbrothe, bei 68⁰ schmelzende Krystalle. Siedep. 293⁰.

Amidoazobenzol: $C_{12}H_{11}N_3$ = Benzolring—N=N—Benzolring—NH_2.

Von den drei der Theorie nach möglichen Monoamidoazobenzolen ist bisher nur die Paraverbindung dargestellt worden, deren salzsaures oder oxalsaures Salz auch früher unter dem Namen Anilingelb — und zwar zuerst von Simpson, Maule und Nicholson — in den Handel gebracht wurde. Mène hatte die Substanz zuerst (1861) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhalten. Im folgenden Jahre beobachtete Griess ihre Bildung bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung. C. A. Martius und P. Griess wiesen dann später nach, dass beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von Anilin Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, gebildet wird, während bei Anwendung einer schwach erwärmten Lösung das isomere Amidoazobenzol (auch Amidodiphenylimid genannt): $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, entsteht. Kekulé zeigte hierauf, dass die Bildung des Amidoazobenzols in der Weise zu interpretiren ist, dass das anfänglich entstandene Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N{=}N.NH.C_6H_5$, bei Gegenwart von salzsaurem Anilin in das isomere Amidoazobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.NH_2$, übergeht. Hierbei „wird der im Diazoamidobenzol vorhandene, durch

Vermittelung des Stickstoffs gebundene Anilinrest: $NH.C_6H_5$, durch das eintretende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittelung des Kohlenstoffs mit den zwei vereinigten Stickstoffatomen in Bindung. Zur Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol ist also die Anwesenheit eines Anilinsalzes nöthig; aber es wird stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge in Freiheit gesetzt, und es erklärt sich so, dass eine kleine Menge von Anilinsalz eine grosse Menge von Diazoamidobenzol in das isomere Amidoazobenzol umzuwandeln im Stande ist".

R. J. Friswell und A. G. Green führen die Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Amidoazobenzol lediglich darauf zurück, dass das erstere durch Salzsäure in Diazobenzol und Anilin gespalten wird, und dass diese beiden Componenten alsdann unter veränderten Umständen (höhere Temperatur, Gegenwart von Salzsäure) zu Amidoazobenzol zusammentreten.

Auf der Umwandlung des Diazoamidobenzols beruht die Darstellung des letzteren im Grossen. Bereits in dem englischen Patent Nr. 3307, welches im Jahre 1863 ertheilt wurde, führen Dale und Caro die jetzt übliche Darstellungsmethode an, welche darauf beruht, dass Diazoamidobenzol in einer Lösung von Anilin bei erhöhter Temperatur (30 bis 40°) mit salzsaurem Anilin in Reaction gebracht wird. Genauere Angaben finden sich in einem deutschen Patent Nr. 4186 von Grässler und in einer Arbeit von Städel und Bauer.

Als Nebenproducte bei der Darstellung des Amidoazobenzols entstehen in geringer Menge nach Gattermann und Wichmann ein Azimid, $C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N.C_6H_5$ — wohl aus *o*-Amidoazobenzol sich bildend —, und *p*-Amidodiphenyl.

Darstellung. Man verfährt im Grossen nach den beiden von Städel und Bauer[1]) gegebenen Methoden.

a) Aus Diazoamidobenzol. Das nach dem oben (S. 130) beschriebenen Verfahren dargestellte Diazoamidobenzol wird in der doppelten bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem zehnten Theile des Gewichtes des Diazoamidobenzols an Anilinchlorhydrat vermischt und alsdann etwa eine Stunde lang auf höchstens 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung beendet. Man giebt nun die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsäure langsam zu, wobei beträchtliche Wärmeentwickelung zu vermeiden ist, und scheidet so das Amidoazobenzol in reinem Zustande aus, oder man mischt rasch mit etwas mehr als der zur

[1]) Ber. (1886) 19, 1953.

Bindung sowohl des freien Anilins, als auch des berechneten Amidoazobenzols erforderlichen Menge starker Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Es scheidet sich das Amidoazobenzolchlorhydrat in schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das zur Lösung verwendete Anilin lässt sich aus der Mutterlauge vollständig wiedergewinnen.

b) Aus Anilin direct. 1 Mol. salzsaures Anilin wird in etwa 5 bis 6 Mol. Anilin gelöst und hierauf bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, die Masse alsdann noch etwa eine bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure versetzt. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazobenzolchlorhydrats ab.

Das Amidoazobenzol ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol oder Aether löslich und bildet aus Alkohol rothgelbe rhombische Nadeln oder Prismen, die bei 127,4° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt destilliren. Von Zinn oder Zinkstaub und Salzsäure wird das Amidoazobenzol in ein Gemenge von Anilin und Paraphenylendiamin verwandelt. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure geht es in Chinon über. Salpetrige Säure verwandelt Amidoazobenzol in eine Diazoverbindung (Kekulé), welche sich gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amine, Jodwasserstoff etc. analog wie Diazobenzol verhält; z. B. entsteht beim Kochen mit Alkohol Azobenzol, mit Anilin wird ein Amidoazokörper:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NH_2,$$

gebildet, welcher wieder eine Diazoverbindung liefert. Von den aus der Diazoverbindung des Amidoazobenzols, resp. dessen Sulfosäuren mit Phenolen entstehenden Farbstoffen (Tetrazofarbstoffen) werden einige (z. B. Biebricher Scharlach) in der Färberei benutzt.

Concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure lösen das Amidoazobenzol mit brauner Farbe auf; auf Zusatz von Wasser entsteht eine rothe Lösung. Von rauchender Schwefelsäure wird es in eine Mono- und eine Disulfosäure (Säuregelb) umgewandelt, welche direct in der Färberei oder zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. Rauchende Salpetersäure löst das Amidoazobenzol mit rother Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung gelb unter Bildung eines Nitrokörpers, welcher auf Zusatz von Wasser in gelbbraunen Flocken sich abscheidet. Essigsäureanhydrid verwandelt das Amidoazobenzol in das bei 143° schmelzende Acetylamidoazobenzol. Wird Amidoazobenzol längere Zeit mit Salzsäure gekocht, so entstehen gechlorte Hydrochinone, Anilin, Ammoniak und *p*-Phenylendiamin. Durch Jodmethyl oder Jodäthyl werden Methyl- und Aethylderivate des Amidoazobenzols gebildet.

Anilin und Amidoazobenzol wirken selbst beim Erhitzen des Gemenges beider Substanzen auf 200° nicht auf einander ein. Salzsaures Amidoazobenzol liefert mit Anilin bereits bei 160° Indulin. Ein ähnlicher Farbstoff wird mit Phenol gebildet.

Salze. Das Amidoazobenzol ist eine sehr schwache, einsäurige Base, deren in Lösung meist roth, in festem Zustande stahlblau gefärbte Salze durch Wasser leicht Zersetzung erleiden, aus sauren Lösungen jedoch umkrystallisirt werden können. Das Nitrat: $C_{12}H_{11}N_3 . HNO_3$, ist die löslichste Verbindung, das Sulfat und das Oxalat sind kaum in siedendem Alkohol löslich. Das Chlorhydrat: $C_{12}H_{12}N_3Cl$, ist wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich; aus der schwach angesäuerten, kochend gesättigten Lösung bildet es beim langsamen Erkalten ziemlich lange, blauviolette, glänzende Nadeln.

Verwendung. Das Amidoazobenzol wurde früher eine kurze Zeit als gelber Farbstoff (Anilingelb) benutzt. Da seine Salze jedoch in wässeriger Lösung Zersetzung erleiden und die freie Base schon bei gewöhnlicher, leichter bei erhöhter Temperatur (z. B. beim Dämpfen der damit bedruckten oder gefärbten Zeuge) sich verflüchtigt, so wird es heute in der Färberei nicht mehr angewendet. Dagegen dient es in grossen Massen zur Darstellung von Sulfosäuren (Echtgelb), Disazofarbstoffen und Indulinen.

Amidoazotoluol (*o*-Toluidinazo-*o*-toluidin):

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[2]\,CH_3\\ [1]\,N{=}N\,[1]\\ \qquad NH_2\,[4]\\ \qquad CH_3\,[3]\end{array}\right\}C_6H_3,$$

entsteht nach Nietzki[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidin.

Darstellung. Bei der Bereitung des Amidoazotoluols verfährt man in ganz derselben Weise wie bei der Darstellung des Amidoazobenzols, indem man eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Natron in ein Gemenge von salzsaurem *o*-Toluidin und *o*-Toluidin einlaufen lässt.

Die Base ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet gelbe, goldglänzende Blättchen oder Tafeln, oder dicke, rothe Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche bei 100° schmelzen. Von Zinn und Salzsäure oder von Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie in ein Gemenge von *o*-Toluidin und γ-Toluylendiamin übergeführt.

Das salzsaure Salz: $C_{14}H_{15}N_3 . HCl$, ist ziemlich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol löslich und bildet dünne, langgestreckte Täfelchen. Das ziemlich beständige Platindoppelsalz: $(C_{14}H_{15}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet

---

[1]) Ber. (1877) 10, 662.

dünne, braune Täfelchen. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

Das Amidoazotoluol dient zum Färben von Kunstbutter, zur Darstellung von Azofarbstoffen und Safranin.

Diamidoazoxytoluol: NH_2, H_3C — NH_2, CH_3 — $N \overset{O}{—} N$ (zwei Benzolringe, durch die Azoxygruppe verbunden),

wird nach D. R.-P. Nr. 44045 durch Reduction des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt. Dabei wird in der Weise verfahren, dass einer kochenden Lösung von 15,2 kg Nitrotoluidin in ungefähr 1200 Liter Wasser und 144 kg Aetznatronlauge von 36° B. in kleinen Mengen 19 kg Zinkstaub hinzugesetzt werden. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation aus mit Salzsäure vermischtem Wasser reinigt.

Die so erhaltene Base dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Amidoazoxylole[1]).

Aus den sechs Xylidinen entstehen mit salpetriger Säure sechs Amidoazoxylole.

Mit diesen ist ein gemischtes Amidoazoxylol isomer, welches aus technischem Xylidin im Grossen dargestellt wird und welches sich durch Einwirkung von Diazoxylol aus *m*-Xylidin auf *p*-Xylidin bildet. Dieses

Amidoazo-α-meta-*p*-xylol: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\, N{=}N[4]\, C_6H_2 \begin{cases} [1]\, NH_2 \\ [2]\, CH_3 \\ [5]\, CH_3 \end{cases} \\ [2]\, CH_3 \\ [4]\, CH_3 \end{cases}$,

krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in rothen, bei 110 bis 111° schmelzenden Blättchen.

Es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen[2]).

Anilinazo-α-naphtylamin: $C_6H_5 . N{=}N . C_{10}H_6 . NH_2$, entsteht als Chlorhydrat bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine wässerige Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin. Die mit Ammoniak abgeschiedene Base bildet nach dem Umkrystallisiren rubinrothe Säulen oder Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen.

---

[1]) Nölting und Forel, Ber. (1885) **18**, 2668 ff. — [2]) Nietzki, Ber. (1880) **13**, 471.

Das schwefelsaure Salz: $(C_{16}H_{13}N_3)_2 . H_2SO_4$, krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in mikroskopischen, sammetschwarzen Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter mit carmoisinrother Farbe lösen. In Aether ist es unlöslich. Das Nitrat bildet grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Es ist in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich.

p-Phenylendiaminazonaphtylamin: $$\begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ N \end{cases} \\ \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6\begin{cases} N \\ NH_2 \end{cases} \end{array},$$

wird nach Meldola[1]) erhalten, wenn man das aus *p*-Diazonitrobenzol und *α*-Naphtylamin dargestellte *p*-Nitranilinazo-*α*-naphtylamin mit Schwefelnatrium reducirt.

Dieselbe Base entsteht auch, wenn man das Acetyl-*p*-phenylendiamin diazotirt, mit *α*-Naphtylamin combinirt und das Acetylphenylendiaminazo-*α*-naphtylamin mit Säuren oder Alkalien verseift.

Die Base ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln.

Sie dient zur Herstellung schwarzer Farbstoffe.

α-Amidoazonaphtalin: $C_{10}H_7[\alpha]N{=}N[\alpha]C_{10}H_6[\alpha]NH_2$.

Diese dem Amidoazobenzol entsprechende Base der Naphtalinreihe wird bei der Einwirkung von salzsaurem *α*-Diazonaphtalin oder von *α*-Diazoamidonaphtalin auf *α*-Naphtylamin erhalten. Sie entsteht daher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische Lösung von *α*-Naphtylamin oder bei der Einwirkung von 2 Mol. salzsaurem *α*-Naphtylamin auf 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali durch moleculare Umlagerung des anfänglich gebildeten Diazoamidonaphtalins.

Darstellung. Man löst $6^1/_2$ Thle. salzsaures *α*-Naphtylamin in der genügenden Menge warmen Wassers auf und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali und $1^1/_2$ Thln. Kaliumnitrit in Wasser. Das Amidoazonaphtalin scheidet sich in gelbbraunen Flocken aus, wird abfiltrirt, ausgewaschen und in Alkohol aufgelöst. Man kocht die alkoholische Lösung und setzt Salzsäure hinzu, worauf das salzsaure Salz des Amidoazonaphtalins sich abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und mit Alkali behandelt, um die Base in Freiheit zu setzen.

Das Amidoazonaphtalin (früher auch Azodinaphtylamin, Nitrosonaphtylin, Azonaphtylamin, Amidodinaphtylimid genannt) ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol oder

[1]) Ber. (1884) **17**, Ref. 525; vergl. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 17.

Aether und krystallisirt in langen, rothen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Zinn und Salzsäure reducirt es zu Naphtylamin und Naphtylendiamin. Benzoylchlorid erzeugt eine in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol oder Aether schwer lösliche Benzoylverbindung. Wird die Base mit salzsaurem oder essigsaurem α-Naphtylamin erhitzt, so entsteht Magdalaroth.

Mit Säuren liefert das Amidoazonaphtalin Salze, welche sich in Alkohol mit violetter Farbe auflösen.

Phenole.

Carbolsäure und homologe Verbindungen.

Carbolsäure, Phenol: $C_6H_5 \cdot OH$ (Benzolring mit OH).

entdeckt 1834 von Runge im Steinkohlentheer und Carbolsäure genannt. Laurent stellte den Körper rein dar, analysirte ihn und nannte ihn Phenylhydrat oder Phenylsäure, Gerhardt gab ihm den Namen Phenol; er wurde auch als Phenylalkohol beschrieben.

Darstellung. 1. Aus Steinkohlentheer (siehe S. 32).

2. Aus Benzolsulfosäure. Man schmilzt 100 Thle. benzolsulfosaures Natrium mit 75 Thln. Aetznatron zuerst bei 300° und steigert dann die Temperatur auf 330°, bis die Schmelze dünnflüssig wird. Die Ausbeute[1] beträgt 80 bis 90 Proc. von dem angewendeten Benzol.

Lange, farblose, eigenthümlich campherartig riechende Prismen, welche bei 42° schmelzen; Siedep. 182°. Geringe Mengen von Wasser, Naphtalin, homologen Phenolen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass z. B. nur wenige Tropfen Wasser genügen, um eine grosse Menge Phenol zu verflüssigen. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur das spec. Gew. 1,066 und ist in 15 Thln. Wasser löslich. Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind. Von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Es ist leicht löslich in Olivenöl und Glycerin. Löst sich in Alkalien, Natronlauge, Kalilauge, Kalkwasser und bildet die entsprechenden Phenolate. Giebt auch durch Umsetzung des Phenolnatriums mit Quecksilberchlorid und Wismuthnitrat die in der Medicin angewendeten Präparate: Mercuriphenolat und Phenolwismuth.

---

[1]) Vergl. auch Degener, J. pr. Ch. (1878), N. F., 17, 394.

Salpetersäure verwandelt das Phenol zunächst in zwei isomere Mononitrophenole, und zwar soll bei niedriger Temperatur mehr Paranitrophenol, bei höherer mehr Orthonitrophenol gebildet werden. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure entstehen Dinitrophenole, schliesslich Trinitrophenol (Pikrinsäure). Durch Chlor und Brom erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Mono-, Di- und Trisubstitutionsproducte, bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Chlor- oder Bromüberträgern, z. B. Antimonchlorid etc., Tetra- und Pentaderivate. Von diesen Producten werden einige in der Medicin oder als Desinfectionsmittel benutzt, z. B. Chlorphenol [1], Trichlorphenol (Omal) (Schmelzp. 68°; Siedep. 244°), Bromphenol und Tribromphenol (Bromol), letzteres auch als Wismuthsalz (Xeroform, D. R.-P. Nr. 78889 von Heyden Nachf.). Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugen anfangs Trichlorphenol, dann Tri- und Tetrachlorchinon. Durch Fünffachchlorphosphor oder Fünffachbromphosphor werden aus Phenol Monochlor- und Monobrombenzol neben Phosphorsäureäthern erzeugt. Schwefelsäure liefert mit Phenol bei gewöhnlicher Temperatur fast nur Orthophenolsulfosäure, bei höherer Temperatur Paraphenolsulfosäure, welche auch durch Erwärmen der Orthosäure entsteht.

Wird Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt, so werden Rosolsäuren gebildet. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei 100°, am besten bis 180° und noch bis gegen 300°, entsteht Salicylsäure. Aus Phenolkalium entsteht mit Kohlensäure nur bis 150° Salicylsäure, bei höherer Temperatur wird Paraoxybenzoësäure gebildet. Bei der Behandlung von Phenol in alkalischer Lösung mit Chloroform entsteht neben Rosolsäure und Orthoameisensäurephenyläther: $CH(O.C_6H_5)_3$, der mit den Wasserdämpfen flüchtige, bei 196° siedende Salicylaldehyd und der nicht flüchtige, bei 116° schmelzende *p*-Oxybenzaldehyd. Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaures Kali erzeugen mit Phenolkalium Anisol [2] (Phenolmethyläther). Schwefelsaures Diazobenzol liefert mit Phenol direct Phenyläther: $C_6H_5.O.C_6H_5$, in alkalischer Lösung entsteht jedoch Oxyazobenzol: $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.OH$.

Physiologische Wirkung. Das concentrirte Phenol wirkt stark ätzend auf die Haut. Als Gegenmittel wird Alkohol empfohlen.

---

[1]) Bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf hoch erhitztes Phenol bildet sich nach D. R.-P. Nr. 76597 (E. Merck) die Orthoverbindung des Brom- resp. Chlorphenols. Das in der Medicin angewandte Chlorphenol enthält ausser Monochlorphenol (70 Proc.) und event. Dichlorphenol noch Alkohol, Eugenol und Menthol (30 Proc.). — [2]) Das aus Anisol, Jod und Jodsäure erhaltene, bei 47° schmelzende Jodanisol wird als Jodoformersatz empfohlen.

Eiweisslösung und Leimlösung werden durch Carbolsäure gefällt. Die Carbolsäure wirkt, innerlich eingenommen, giftig. Hunde werden selbst von einigen Tropfen getödtet, Pflanzen sterben selbst in verdünnten wässerigen Lösungen. Als Gegenmittel gegen Carbolsäurevergiftungen ist Zuckerkalk oder fettes Oel, Baumöl oder Mandelöl, empfohlen worden.

Im thierischen Organismus wird das Phenol grösstentheils als Phenolätherschwefelsäure: $C_6H_5 . O . SO_3H$, ausgeschieden, theilweise zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt, welche als Aetherschwefelsäuren ausgeschieden werden. Ein geringer Theil des dem Organismus zugeführten oder in ihm entstandenen Phenols wird auch in Verbindung mit Glycuronsäure als Phenylglycuronsäure abgeschieden.

Erkennung und Bestimmung.

Nach E. Pollacci zeigen die Reactionen auf Phenol in wässeriger Lösung folgende Empfindlichkeitsgrenzen:

Blaufärbung mit Ammoniak und Chlorkalk . .	$^1/_{3000}$
Violette Färbung mit Eisenchlorid.	$^1/_{2000}$
Gelbfärbung mit heisser Salpetersäure	$^1/_{6000}$
Gelbliche Färbung mit Bromwasser	$^1/_{15500}$
Braune Färbung mit Kaliumdichromat	$^1/_{3000}$

Degener bestimmt die Carbolsäure durch Titriren mit Bromwasser, dessen Gehalt mit Jodkalium ermittelt ist. Man setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit gelblich gefärbt ist, und bestimmt den Ueberschuss des zugesetzten Broms mit Jodkalium oder mit einer Lösung von reinem Phenol.

Handelsproduct. Gewöhnlich bedient man sich der sog. weissen krystallisirten Carbolsäure, welche gegen 30° schmilzt und bei ca. 183 bis 186° siedet.

Anwendung. Die Carbolsäure dient zur Darstellung von Pikrinsäure, Korallin, Azofarbstoffen und Salicylsäure. Wegen ihrer stark antiseptischen Wirkung wird sie bei Wundbehandlung in 2- bis 3-proc. wässeriger Lösung oder in Oel oder Glycerin (1 : 25 bis 1 : 10) gelöst verwendet. Bei innerlichem Gebrauch ist die grösste Einzelgabe 0,1 g. Auch von porösen Körpern aufgesaugt oder in Verbindung mit Kalk (Carbolkalk) dient sie als Desinfectionsmittel.

Kresol, Oxytoluol: $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$.

Im Steinkohlentheer kommen alle drei Isomere vor, und zwar enthält das rohe Kresol ca. 40 Proc. *m*-Kresol (fl. Siedep. 201°), 35 Proc.

o-Kresol (Schmelzp. 32°; Siedep. 188°) und 25 Proc. *p*-Kresol (Schmelp. 36°; Siedep. 199°).

Darstellung. Durch Fractioniren wird zunächst das rohe Kresol möglichst von der niedrigsiedenden Carbolsäure getrennt. Das Rohproduct wird dann in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Wasserdampf von etwa vorhandenem Naphtalin befreit und fractionirt mit Säure gefällt. Auf diese Weise wird zunächst Kresol abgeschieden, während die mehr saure Carbolsäure noch mit Natrium verbunden bleibt und erst zuletzt ausfällt. Man kann auch umgekehrt den vollständig ausgefällten Phenolen die Carbolsäure durch Ausschütteln mit einer zur vollkommenen Lösung ungenügenden Menge Barytwasser, wobei die Kresole zurückbleiben, entziehen. Schliesslich wird das gewonnene Product destillirt.

Das Parakresol und das Orthokresol können leicht (Ausbeute 70 bis 75 Proc.) durch Verkochen der Diazoverbindung der betreffenden Toluidine erhalten werden. Sie entstehen ferner durch Schmelzen von ortho- resp. paratoluolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat.

Das Metakresol bildet sich (Ausbeute 34 Proc.) bei der Destillation von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid oder nach D. R.-P. Nr. 81484 (Kalle u. Co.) durch Spaltung von einigen Naphtalinen-, Naphtol- und Naphtylamindi- resp. -trisulfosäuren durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit Natronlauge unter Druck auf 280° aus zunächst gebildeten Oxytoluylsäuren.

Das Kresol ist in Wasser schwerer löslich als Carbolsäure; es wirkt stärker antiseptisch und ist weniger giftig als dieselbe. In Alkohol ist es leicht löslich. In rohem Zustande (rohe Carbolsäure) findet es ziemlich ausgedehnte Anwendung als Desinfectionsmittel, zum Imprägniren von Eisenbahnschwellen, Conserviren von Thieren für Museen etc.

Das Gemenge der drei reinen Kresole kommt als farblose, bei 185 bis 205° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,042 bis 1,049 bei 20° als Desinfectionsmittel bei Wundbehandlung unter dem Namen Trikresol oder Enterol in den Handel. Es besitzt den dreifachen Desinfectionswerth der Carbolsäure. Wasser löst 2,5 Proc. Trikresol. Es dient als Antisepticum bei Darmerkrankungen.

Als Kresolum purum liquefactum (Nördlinger) wird reines, mit Wasser verflüchtigtes *o*-Kresol in den Handel gebracht; es ist stärker antiseptisch als Carbolsäure. Von sonstigen als antiseptische Mittel in den Handel kommenden Kresolpräparaten sind zu erwähnen: Creolin (Artmann) und Sanatol sind Salze von Kresolsulfosäuren aus rohem Kresol, vermischt mit Theerkohlenwasserstoffen. Creolin (Pearson), Desinfectol, Sapocarbol II (Chem. Fabr. Eisenbüttel) oder Izol sind Gemenge von Harzseifen mit Rohkresol oder kresolhaltigen Theerölen. Saprol ist ein Gemenge von Rohkresol mit hochsiedenden Oelen mit 40 Proc. Kresolgehalt. Auflösungen von Kresolen (rohen oder reinen) mit meist 50 Proc. Kresol in Kaliseifenlösungen kommen als Lysol

(D. R.-P. Nr. 52129, Schülke u. Mayer), Kresol Raschig, Kresolsaponat, Phenolin, Sapocarbol 00, 0, I (Chem. Fabr. Eisenbüttel), Kresapol, Kresolseifenlösung, Liquor Cresoli saponatus etc. in den Handel und dienen zur Desinfection der Hände, von Krankenutensilien und Krankenräumen. Solveol (D. R.-P. Nr. 57842 von Heyden Nachf.) ist durch kresotinsaures Natrium löslich gemachtes Kresol (25 Proc.). Solutol (D. R.-P. Nr. 57842 von Heyden Nachf.) ist ein Gemenge von Kresol und Kresolnatrium mit 50 Proc. Kresol. Kresin (Schering) ist ein Gemenge von Kresolen mit einer Lösung von kresoxyessigsaurem Natrium.

Der Valeriansäureäther des Kresols wird unter dem Namen Eosot gegen Tuberculose empfohlen.

Ausserdem werden Jodderivate [1]) der Kresole als Medicamente empfohlen, wie das aus Jodkalium und Kresol entstehende Traumatol (Jodkresol), röthlich violettes Pulver, an Stelle von Jodoform, ferner das durch Einwirkung von Jod und Alkalien auf *o*-Oxy-*p*-toluylsäure erhaltene Trijod-*m*-kresol mit 78,39 Proc. Jod, welches unter dem Namen Losophan gegen Hautkrankheiten empfohlen wird. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Aether löslich. Es schmilzt bei 121,5°.

Isobutyl-*o*-kresol: $C_6H_3(OH)(CH_3)(C_4H_9)$,
wird durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf *o*-Kresol bei Gegenwart von Chlorzink erhalten. Wird dasselbe in alkalischer Lösung mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium behandelt, so entsteht das Isobutyl-*o*-kresoljodid (D. R.-P. Nr. 56830 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.), welches unter dem Namen Europhen als Jodoformersatz in den Handel kommt. Europhen ist ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Aether, Chloroform und Olivenöl leicht lösliches Pulver mit 28,1 Proc. Jod.

Dioxybenzole.

Brenzcatechin: $C_6H_4(OH)(OH)$ [Benzolring mit zwei benachbarten OH-Gruppen],

wurde 1839 von Reinsch durch trockene Destillation des Catechus zuerst erhalten. Es findet sich in kleiner Menge in einigen Pflanzen

---

[1]) Nach D. R.-P. Nr. 90847 (Kalle u. Co.) entsteht aus Metakresol bei niederer Temperatur und Gegenwart eines Verdünnungsmittels (Eisessig) das geruchlose Monochlormetakresol vom Schmelzp. 66°.

und entsteht, wenn man einige Harze (Catechu, Kino) der trockenen Destillation unterwirft oder mit Aetzkali schmilzt. Ausserdem wird es durch Destillation von Protocatechusäure oder Catechusäure, auch durch Schmelzen von *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jodphenol oder *o*-Phenolsulfosäure mit Aetzkali erhalten. Es entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Chlor-*p*-oxybenzoësäure mit concentrirter Kalilösung unter Druck.

Ferner wird es nach D. R.-P. Nr. 80817 (E. Merck) durch Erhitzen von Brenzcatechinmonosulfosäure mit Mineralsäure auf 180 bis 220° und nach D. R.-P. Nr. 81209 (Tobias) durch Erhitzen von Brenzcatechindisulfosäure mit Wasser über 140° im geschlossenen Gefässe dargestellt. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und bildet Nadeln, die bei 104° schmelzen und bei 245° destilliren. Seine wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Bleizuckerlösung wird es ausgefällt. (Methode zur quantitativen Bestimmung nach Degener.)

Ist als Entwickler in der Photographie zur Anwendung gekommen und dient als Ausgangsmaterial für Guajacol und analoge Präparate.

$$\text{Guajacol: } \left|\begin{array}{l} OH \\ O.CH_3 \end{array}\right. ,$$

Brenzcatechinmonomethyläther, findet sich (40 bis 50 Proc.) neben dem homologen Kresol $[C_6H_5(CH_3)(OH)(O.CH_3)]$ und anderen Phenolen, z. B. Kresolen resp. deren Aethern im Buchenholzkreosot, und kann aus der betreffenden Fraction in Form seines Kalisalzes abgeschieden werden [1]).

Rein wird das Guajacol erhalten durch Zersetzung der Diazoverbindung des *o*-Anisidins nach D. R.-P. Nr. 95339. Es wird ferner gebildet neben dem Dimethyläther (Veratrol) durch Methyliren von Brenzcatechin.

Guajacol entsteht auch durch Erhitzen von Brenzcatechindimethyläther (Veratrol) mit Aluminiumchlorid in einer Auflösung von Benzol (D. R.-P. Nr. 94882 von E. Merck) oder Alkalien in Alkohol unter Druck (D. R.-P. Nr. 78910 von E. Merck).

Darstellung. a) Aus Kreosot mit Hülfe der Kaliumverbindung. b) Aus Brenzcatechin durch Methyliren in alkoholischer Lösung mit Chlormethyl. Das dabei gleichzeitig entstehende, in Alkalien unlösliche Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) kann durch dreistündiges Erhitzen

---

[1]) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 87971 (Kumpf) und D. R.-P. Nr. 100418 (Byk).

mit der gleichen Menge Kali und Alkohol im Autoclaven bei 180 bis 200° (Druck 10 bis 12 Atm.) in Guajacol übergeführt werden. Nach beendigter Reaction wird zunächst das unveränderte Veratrol und sodann nach dem Ansäuern das Guajacol mit Wasserdampf übergetrieben (D. R.-P. Nr. 78910). c) Aus *o*-Anisidin. (Nach D. R.-P. Nr. 95339.) 62 kg *o*-Anisidin werden in das Gemisch von 400 kg Eiswasser und 140 kg Schwefelsäure von 50 Proc. eingetragen und mit der Lösung von 34.5 kg Nitrit in 100 Liter Wasser diazotirt. Die Diazolösung lässt man nun zutropfen zu dem in einem Abtreiber befindlichen, auf 135 bis 145° erhitzten Gemisch von 300 Liter Wasser, 550 kg concentrirter Schwefelsäure und 400 kg entwässertem Glaubersalz. Man sorgt durch äussere Wärmezufuhr, dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht unter 135° sinkt, wobei das Zersetzungsproduct der Diazolösung von dem Wasserdampf mitgerissen wird. Man erhält in der Vorlage das Guajacol theils abgeschieden, theils in Lösung. Man versetzt das Destillat mit Salz, nimmt das nun abgeschiedene Product in einem passenden Lösungsmittel, wie Aether, auf, trocknet dasselbe und destillirt nach dem Verjagen des Aethers das Guajacol. Dasselbe geht bei etwa 200° über und erstarrt ohne Weiteres zu derben Krystallen, welche bei 30° schmelzen.

Bei 33° schmelzende Krystalle. Siedep. 205°. Spec. Gew. des flüssigen Guajacols bei 15° 1,143. In 50 Thln. Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn etc. löslich. Wird in reinem Zustande durch concentrirte Schwefelsäure nur schwach gelb, während unreine Handelspräparate dadurch mehr oder weniger roth gefärbt werden. Bei Phthisis zuerst 1880 von Schüller empfohlen.

Da das Guajacol, resp. das Kreosot, reizend im Organismus wirkt, so sind an Stelle desselben einige Guajacolabkömmlinge, besonders Guajacolcarbonat, resp. Kreosotcarbonat (D. R.-P. Nr. 58129), empfohlen worden.

Guajacolcarbonat: $(OCH_3)C_6H_4{-}O{-}CO{-}O{-}C_6H_4(O.CH_3)$,

Guajacolum carbonicum, auch Duotal genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 58129 (v. Heyden Nachf.) durch Einwirkung von Phosgen auf Guajacol erhalten.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Präparat bildet ein weisses, geruchloses, geschmackloses, bei 86 bis 90° schmelzendes, krystallinisches Pulver. Es wird an Stelle des die Schleimhäute reizenden Guajacols bei Tuberculose empfohlen.

Guajacolphosphorsäureester: $\left(C_6H_4{<}^{OCH_3}_{O}\right)_3PO$,

bildet ein weisses, in Alkohol lösliches, bei 98° schmelzendes Pulver.

Guajacolbaldriansäureester: $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ O.OC.C_4H_9 \end{cases}$,

Geosot genannt, ist eine ölige, gelblich gefärbte, bei 245 bis 265° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,037, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. Es wird gegen Tuberculose empfohlen.

Piperidinguajacolat: $C_7H_8O_2 . C_5H_{11}N$,

bildet prismatische Nadeln oder Tafeln, welche in circa 3 Thln. Wasser löslich sind. Es wird gegen Lungenphthise empfohlen.

Brenzcatechinmonoäthylester: $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ O.C_2H_5 \end{cases}$,

auch Ajacol, Guaethol oder Thanatol genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 78 882 durch Aethyliren von Brenzcatechin erhalten und bildet eine ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte zu bei 26 bis 28° schmelzenden Krystallen erstarrt. Es siedet bei 215°.

Wird wie Guajacol verwendet.

Brenzcatechindimethyläther, Veratrol: $C_6H_4 \begin{cases} O.CH_3 \\ O.CH_3 \end{cases}$,

wird durch Behandeln von Natriumguajacol mit Jodmethyl dargestellt.

Guajacoläthylenäther: $H_3C.O - C_6H_4 - O - CH_2 - CH_2 - O - C_6H_4 - O.CH_3$.

wird nach D. R.-P. Nr. 83 148 (E. Merck) durch Einwirkung von Methylenchlorid oder Aethylenbromid auf Guajacolnatrium in alkoholischer Lösung im Autoclaven dargestellt und bildet schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche, bei 138 bis 139° schmelzende Nadeln.

Resorcin: $C_6H_4(OH)_2$ (1,3) [structural formula: benzene ring with OH at positions 1 and 3],

zuerst 1864 von Hlasiwetz und Barth durch Schmelzen einiger Harze, wie Galbanum, Asa fötida etc., erhalten, wird heute durch Schmelzen von Benzoldisulfosäure mit Aetzalkalien in grosser Menge für Eosine und Azofarbstoffe dargestellt. Die Resorcinbildung findet nach Degener in der Kalischmelze am ausgiebigsten zwischen 235 bis 270° statt.

Darstellung [1]). Im Grossen wird das Resorcin aus Benzoldisulfosäure bereitet. Man erhitzt 60 kg benzoldisulfosaures Natrium in einem gusseisernen Gefässe mit 150 kg Natronhydrat unter beständigem Umrühren bei 270° während acht bis neun Stunden, löst die Schmelze nach dem Erkalten in 500 Liter Wasser, säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und filtrirt. Man lässt dann eventuell das Glaubersalz auskrystallisiren und behandelt die Mutterlauge nach dem Entfernen der schwefligen Säure in continuirlich wirkenden Extractionsapparaten von Kupfer systematisch mit Aether. Der Aetherverlust beträgt nur 1 Proc. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung bleibt das Resorcin als beinahe farblose Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zum Verjagen von zurückgehaltenem Wasser und Aether wird auf 215° erhitzt und die zurückbleibende Masse, welche ca. 92 bis 94 Proc. Resorcin enthält, in den Handel gebracht. An Stelle des Aethers kann auch Amylalkohol angewendet werden. Durch Destillation, wobei zuerst Wasser, dann etwas Phenol, schliesslich das Resorcin übergeht, Destillation mit überhitztem Wasserdampf, oder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol wird es gereinigt. Um es chemisch rein, z. B. für medicinische Zwecke, darzustellen, muss es nochmals einer Destillation resp. Sublimation oder noch besser einer Krystallisation aus Benzol unterworfen werden. Bei der Sublimation verfährt man nach C. Keller [2]) folgendermaassen: Ein flacher, runder Blechteller von ca. 25 cm Durchmesser und mit 1,5 bis 2 cm hohem, senkrechtem Rande wird, mit käuflichem Resorcin gefüllt, auf ein Eisenblech gestellt, welches einige Millimeter hoch mit Sand bedeckt ist. Mittelst eines Reifens von Blech wird ein Stück nicht zu engmaschiger Musselingaze über den Teller gespannt und mit einem zweiten passenden Blechstreifen über das Ganze ein aus Filtrirpapier wie ein glattes Filter hergestellter Hut befestigt. Man erhitzt das Sandbad durch einen kräftigen Bunsen'schen Brenner circa eine halbe Stunde lang, lässt eben so lange erkalten und sammelt dann die Krystallmasse. Diese Operation wiederholt man so lange, als noch erhebliche Mengen Resorcin sublimiren. Man erhält auf diese Weise das Resorcin sehr rein in prächtigen, seideglänzenden Krystallnadeln von sehr schwachem Benzoësäuregeruch.

Eigenschaften. Das Resorcin ist leicht in Wasser (100 Thle. H_2O lösen 86,4 Thle. Resorcin bei 0°, 147 Thle. bei 12,5° und

[1]) Jahresber. 1878, S. 1137, 1184. Dingl. pol. J. 263, 158. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 18, 310 (Ref. d. Chem.-Ztg.).

228,6 Thle. bei 30°), leichter in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich und bildet farblose, rhombische Krystalle, welche bei 118° schmelzen und zu sublimiren beginnen und bei 276,5° sieden. Seine Reaction gegen Pflanzenfarben ist neutral, sein Geschmack süsslich mit kratzendem Nachgeschmack. An der Luft färbt es sich bald röthlich. Es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Das Resorcin färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolett; eine violette Färbung entsteht auch mit Chlorkalk; mit Ammoniak und Luft wird es zuerst rosenroth, dann bräunlich. Von essigsaurem Blei wird es nicht gefällt (Unterschied von Brenzcatechin). Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure und anderen Oxydationsmitteln entwickelt es keinen Chinongeruch (Unterschied von Hydrochinon). Salpetersaures Silber wird von Resorcin bei Gegenwart von Ammoniak leicht reducirt. Brom führt es in Tribromresorcin über. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Resorcin in Sulfosäuren, von denen besonders die Disulfosäure näher untersucht ist. Salpetersäure führt Resorcin und Resorcinsulfosäuren in Trinitroresorcin (Styphninsäure) über, welche im D. R.-P. Nr. 76511 (J. Hauff) als rauchloses Pulver empfohlen wird.

Beim Schmelzen von Resorcin mit einem grossen Ueberschuss von Natronhydrat entstehen beträchtliche Mengen (60 bis 70 Proc.) Phloroglucin neben wenig (2 bis 3 Proc.) Brenzcatechin und Diresorcin (1,5 Proc.). Wird Resorcin mit Phtalsäureanhydrid bis auf ca. 200° erhitzt, so bildet sich Fluoresceïn. Diese Reaction ist zum Nachweis kleiner Mengen Resorcin sehr geeignet, da eine alkalische Lösung von Fluoresceïn noch in sehr starker Verdünnung eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Wird Resorcin mit Chlorcalciumanilin auf 260 bis 280° erhitzt, so entsteht das bei 82° schmelzende *m*-Oxydiphenylamin.

Salpetrige Säure liefert in wässeriger Lösung Dinitrosoresorcin (Solidgrün). Salzsäure und Aceton liefern mit Resorcin das in kleinen Prismen krystallisirende Acetonresorcin.

Handelsproduct. Das im Handel vorkommende Resorcin ist ziemlich rein. Je besser es ist, desto weniger ist es gefärbt und desto länger hält es sich in diesem Zustande. Es soll den richtigen Schmelzpunkt zeigen und sich in Aether ohne Rückstand lösen. Phenol oder anorganische Bestandtheile dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Ausserdem ist eine Wasserbestimmung (durch Trocknen über Schwefelsäure) zu machen. Zuweilen findet man in ihm kleine Mengen von Thioresorcin: $C_6H_4\begin{cases}(1)\,SH\\(3)\,SH\end{cases}$ (Schmelzp. 27°, Siedep. 245°), welches von der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu*

nascendi auf Benzoldisulfosäure herrührt. Das Thioresorcin findet sich in dem zwischen 240 bis 250° siedenden Antheil und wird aus der wässerigen Lösung desselben durch Bleizucker als gelbe Bleiverbindung gefällt. Es besitzt einen charakteristischen, mercaptanartigen Geruch (Nölting).

Zur Bestimmung des Resorcins empfiehlt Degener folgende titrimetrische Methode. Man lässt zu der mit einer genügenden Menge Jodkalium und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk in geringem Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu und lässt nun rasch unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung dazu laufen. Mit Jodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich hierbei ein rosarother bis weisser, flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein.

Anwendung. Die Hauptmenge des technisch dargestellten Resorcins dient zur Bereitung von Fluoresceïn, resp. der daraus dargestellten Farbstoffe. Seltener wird es zur Fabrikation von Azofarbstoffen verwendet. In neuerer Zeit hat man auch begonnen, das Resorcin in der Medicin an Stelle des giftigen Phenols oder der Salicylsäure (z. B. bei Hautkrankheiten und Magenkatarrhen) einzuführen. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass nach Brieger die Giftigkeit der drei Isomeren in der Reihenfolge Brenzcatechin, Hydrochinon, Resorcin abnimmt. Brenzcatechin wirkt ungefähr so stark wie Phenol, es verhindert ebenso wie Hydrochinon in ,1 procentiger Lösung die Eiweissfäulniss, Resorcin nicht; auf die Alkoholgährung wirken alle drei hemmend.

Hydrochinon: (Benzolring mit OH oben und OH unten),

wird durch Reduction von Chinon: $C_6H_4O_2$, mit schwefliger Säure dargestellt. Es bildet sich auch nach D. R.-P. Nr. 81068 (E. Schering) durch Oxydation von Phenol mit Persulfat und Zersetzung des so erhaltenen Körpers $C_6H_4(OH)O.SO_3H$ (Oxyphenylschwefelsäure) durch Säure.

Darstellung. a) Chinon. 1 Thl. Anilin wird in 30 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure gelöst und das sorgfältig abgekühlte Gemisch nach und nach mit $3^1/_2$ Thln. fein gepulvertem Kaliumdichromat unter gutem Umschütteln versetzt. Man lässt dann einige Stunden bei gewöhnlicher

Temperatur stehen: hierauf wird das Chinon durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute beträgt 40 bis 50 Proc. von dem angewandten Anilin (Nietzki). A. Seyda empfahl 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser zu lösen und die erkaltete Lösung allmählich mit einer Lösung von $3^1/_2$ Thln. Kaliumdichromat in 20 Thln. Wasser zu versetzen. Man lässt hierauf 12 Stunden stehen und extrahirt dann zweimal das Chinon mit Aether. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. von dem Anilin.

b) Hydrochinon. Nach der Oxydation des Anilinsulfats wird schweflige Säure eingeleitet und darauf das gebildete Hydrochinon mit Aether extrahirt.

Das Hydrochinon ist ziemlich (in 17 Thln. bei 15°) in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol löslich und bildet farblose, bei 169° schmelzende Prismen. Durch Oxydationsmittel wird es in Chinon verwandelt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure geht es in Chinizarin über.

Es dient in der Photographie als Entwickler, in der Medicin als antipyretisches und antifermatives Mittel.

Nitroderivate des Phenols und der Kresole.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol bildet sich ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Ortho- und Paranitrophenol. Das letztere soll sich nach Goldstein um so reichlicher bilden, je niedriger die Temperatur ist, während bei höherer Temperatur reichlich *o*-Nitrophenol entsteht. Die dritte (Meta-) Modification des Nitrophenols entsteht beim Kochen der Diazoverbindung des Metanitranilins mit Wasser.

		Constitution			Schmelzpunkt	Nitroanisole	
	OH	NO_2	NO_2	NO_2	Grad	Schmelzp. Grad	Siedep. Grad
Mononitrophenole Ortho-	1	2	—	—	45	9	276
Mononitrophenole Meta-	1	3	—	—	96	38	258
Mononitrophenole Para-	1	4	—	—	114	51	260
Dinitrophenole α-	1	2	4	—	114	88	—
Dinitrophenole β-	1	2	6	—	64	118	—
Dinitrophenole γ-	1	3	6	—	104	96	über 360
Dinitrophenole δ-	1	3	4	—	134	70	—
Dinitrophenole ε-	1	3	2	—	144	118	—
Trinitrophenole α-	1	2	4	6	123	65	—
Trinitrophenole β-	1	3	4	6	96	—	—
Trinitrophenole γ-	1	3	2	6	118	—	—

Beim Behandeln mit Salpetersäure liefern:

Paranitrophenol ⟩ α-Dinitrophenol
Orthonitrophenol ⟨ α-Dinitrophenol, β-Dinitrophenol
α-Dinitrophenol, β-Dinitrophenol ⟩ α-Trinitrophenol (Pikrinsäure),

Metanitrophenol — γ-Dinitrophenol, δ-Dinitrophenol, ε-Dinitrophenol
γ-, δ-, ε-Dinitrophenol ⟩ β-Trinitrophenol, γ-Trinitrophenol Styphninsäure.

Die nebenstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der hier erwähnten Nitrophenole und die Schmelzpunkte und Siedepunkte ihrer Methyläther (Anisole).

o-**Nitrophenol:** OH, NO_2 ,

entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol neben der isomeren Paramodification und wird von derselben durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, wobei das nicht flüchtige *p*-Nitrophenol zurückbleibt. Es bildet sich auch durch Kochen von *o*-Dinitrobenzol, *o*-Bromnitrobenzol oder *o*-Chlornitrobenzol mit verdünnten Alkalien und beim Erhitzen von *o*-Nitroparaphenolsulfosäure mit Wasserdampf bei 150° (D. R.-P. Nr. 43 515 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.).

Darstellung von *o*- und *p*-Nitrophenol. Zur Anwendung kommen auf 1 Thl. Phenol 2 Thle. käufliche Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 und 4 Thle. Wasser. Das Phenol wird mit etwas Wasser verflüssigt und in die ca. 8° warme Mischung der Salpetersäure mit 3 Thln. Wasser einlaufen gelassen. Der 4. Theil Wasser wird in Form von Eisstücken nach Bedürfniss so hinzugefügt, dass die Temperatur nicht über 35° steigt. Nach dem Eintragen des Phenols lässt man das Gemenge eine bis zwei Stunden stehen, hebert die über dem schwarzen Oele stehende Flüssigkeit ab und wäscht das Oel mehrmals tüchtig mit Wasser. Dann wird mit viel Wasser versetzt und das *o*-Nitrophenol mit indirectem Dampf abgetrieben. Das so gewonnene rohe Nitrophenol muss noch einmal mit Wasserdampf destillirt werden, da es immer noch etwas Phenol enthält, welches nach dem Nitrophenol übergeht und das letztere verflüssigt.

Die Ausbeute beträgt 36 bis 44 Proc. *o*-Nitrophenol von dem angewandten Phenol. Im Rückstande bleibt das *p*-Nitrophenol.

Das *o*-Nitrophenol ist wenig in kaltem, besser in heissem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln von eigenthümlichem, penetrantem Geruch, welche bei 45° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 214°. Sein spec. Gew. ist 1,443 bis 1,451. Es bildet gut krystallisirende Salze, welche meistens eine scharlachrothe Farbe besitzen. Der Methyl-

äther (*o*-Nitroanisol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\ [2]NO_2\end{cases}$, welcher durch Erhitzen von *o*-Nitrophenolkalium mit Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali dargestellt wird, schmilzt bei 9° und siedet bei 276°. Der in analoger Weise dargestellte Aethyläther (*o*-Nitrophenetol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\ [2]NO_2\end{cases}$, destillirt bei 268°.

m-Nitrophenol: (Benzolring mit OH und NO_2 in Metastellung)

OH

NO_2

wurde von Bantlin durch Kochen von schwefelsaurem *m*-Diazonitrobenzol mit Wasser erhalten. Man wendet bei der Darstellung eine verdünnte, stark saure Lösung an und extrahirt nach beendigter Reaction die vorher abgekühlte Flüssigkeit mit Aether. Das *m*-Nitrophenol geht in die ätherische Lösung und krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers in dicken, gelben, bei 96° schmelzenden Krystallen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem Wasser leichter, in Alkohol oder Aether leicht löslich. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. Die Salze besitzen eine gelbe bis orangerothe Farbe. Der Methyläther (*m*-Nitroanisol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.CH_3\\ [3]NO_2\end{cases}$, siedet bei 258° und krystallisirt aus Alkohol in flachen, bei 38° schmelzenden Nadeln. Der Aethyläther (*m*-Nitrophenetol): $C_6H_4\begin{cases}[1]O.C_2H_5\\ [3]NO_2\end{cases}$, schmilzt bei 34° und siedet bei 264°.

p-Nitrophenol: (Benzolring mit OH oben und NO_2 unten),

OH

NO_2

wird, wie bereits oben angegeben wurde, neben *o*-Nitrophenol bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol erhalten. Es entsteht auch, in ganz analoger Weise wie die isomere Orthomodification, beim Kochen von *p*-Nitrochlorbenzol oder *p*-Nitrobrombenzol oder auch von *p*-Nitranilin mit Natronlauge.

Die Darstellung ist bereits oben bei dem *o*-Nitrophenol beschrieben worden. Um es aus dem schwarzen Rückstande zu extrahiren, welcher nach dem Ablassen des *o*-Nitrophenols bleibt, kocht man diesen Rückstand wiederholt mit Wasser aus, filtrirt und lässt das *p*-Nitrophenol auskrystallisiren. Die Mutterlaugen werden eingedampft und liefern neue Mengen der Verbindung. Salkowski kocht das rohe *p*-Nitrophenol mit Wasser, filtrirt, wenn die Flüssigkeit lauwarm geworden ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt so lange Sodalösung hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt das saure Natronsalz des *p*-Nitrophenols aus.

Es ist ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in langen, fast farblosen, bei 114° schmelzenden Nadeln.

Unter Wasser schmilzt es bereits bei 48°. Es siedet fast unzersetzt. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig (Unterschied von *o*-Nitrophenol). Die Salze sind gelb gefärbt. Das neutrale Natronsalz ist in Natronlauge unlöslich. Der Methyläther (*p*-Nitroanisol): $C_6H_4 \begin{cases} [1] O.CH_3 \\ [4] NO_2 \end{cases}$, schmilzt bei 51° und siedet bei 260°, der Aethyläther (*p*-Nitrophenetol): $C_6H_4 \begin{cases} [1] O.C_2H_5 \\ [4] NO_2 \end{cases}$, schmilzt bei 58° und destillirt bei 283°.

Dinitrophenol: (Benzolring mit OH oben, NO_2 in Orthostellung rechts oben, NO_2 unten in Parastellung zu OH).

Von den sechs der Theorie nach möglichen Isomeren (vergl. S. 150) kommt nur die α-Verbindung in Betracht.

Darstellung. Nach Reverdin und de la Harpe[1]) giebt man 200 Thle. Phenol in 400 Thle. auf 110° erhitzte Schwefelsäure von 66° B. und erhitzt dann noch fünf Stunden auf 130 bis 140°. Das Reactionsproduct wird dann mit 600 Thln. Wasser übergossen und dann allmählich mit einer Mischung von 800 Thln. Salpetersäure von 36° B. und 575 Thln. Wasser (d. h. mit 1375 Thln. Salpetersäure von 1,197 spec. Gew.) versetzt, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 45 bis 50° steigt. Man lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen. Danach wird drei Tage auf dem Wasserbade langsam steigend erhitzt, erkalten gelassen und filtrirt. Das Product, welches sich in Form eines Krystallkuchens absetzt, besteht fast ausschliesslich aus reinem Dinitrophenol. Zur vollständigen Reinigung wird es zweimal mit 2000 Thln. Wasser gekocht. Man erhält auf diese Weise 100 Thle. Dinitrophenol. Die Mutterlaugen enthalten immer Pikrinsäure, welche ziemlich schwer vollständig von Dinitrophenol zu befreien ist. Man kann diese Mutterlaugen auf dem Wasserbade bis zur Endreaction abdampfen, um alles Dinitrophenol in Pikrinsäure umzuwandeln.

Das α-Dinitrophenol ist in 197 Thln. Wasser von 18° und in 21 Thln. siedendem Wasser löslich. Aus Wasser krystallisirt es in schwach gelblichen, rechtwinkeligen Tafeln, welche bei 114° schmelzen. In heissem Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von kaltem Alkohol wird es kaum gelöst. Durch heisse Salpetersäure wird es in Pikrinsäure (vergl. Nitrofarbstoffe) umgewandelt. Schwefelammonium reducirt es zu Nitroamidophenol, durch Zinn und Salzsäure wird es zu Diamidophenol verwandelt, welches als photographischer Entwickler (Amidol) Verwendung findet.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Das Natriumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.Na + H_2O$.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 45.

und das Kaliumsalz: $C_6H_3(NO_2)_2O.K + H_2O$, krystallisiren in gelben Nadeln.

Dinitrokresol: $C_6H_2(NO_2)_2CH_3.OH$.

Unter den Namen Victoriagelb, Victoriaorange, Goldgelb, Safransurrogat, Anilinorange, Jaune anglais etc. kamen früher Farbstoffe in den Handel, welche im Wesentlichen aus dem Kaliumsalz oder Ammoniaksalz eines Dinitrokresols bestanden. Sie wurden entweder aus Toluidin oder aus Kresolsulfosäure und concentrirter Salpetersäure dargestellt und enthielten, je nachdem das angewendete Toluidin reicher an *o*- oder *p*-Toluidin, resp. das Kresol reicher an *o*- oder *p*-Kresol war, mehr oder weniger das Kalisalz des Dinitro-*o*-kresols (Schmelzp. 86°) (Victoriagelb) oder Dinitro-*p*-kresols (Schmelzp. 84°) (Safransurrogat).

Darstellung. a) 500 g Kresol von dem spec. Gew. 1.04 und einem wesentlich bei 195° liegenden Siedepunkt werden etwa acht Stunden mit 1500 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird das Product in Wasser gegossen und zunächst mit ca. 200 g Witherit in das Barytsalz, letzteres dann mit 400 g Soda in das Natronsalz der Kresolsulfosäure übergeführt. Von dem gut getrockneten Natronsalz wird je 1 kg in 3 kg Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. rasch eingetragen, damit die Reaction energisch verlaufe, weil sich sonst Mononitroverbindungen bilden. Man giesst in Wasser und neutralisirt mit Potasche, wobei das Kalisalz des Dinitrokresols auskrystallisirt. b) Salpetersaures *o*-Toluidin wird diazotirt und die Diazoverbindung in eine bis zum Kochen erhitzte Salpetersäure einfliessen gelassen. Unter heftiger Reaction entweichen Stickstoff und Untersalpetersäure, während Dinitrokresol sich ausscheidet, welches umkrystallisirt lange, gelbe Nadeln bildet. Das durch Sättigen mit Kaliumcarbonat erhaltene Kalisalz bildet orangerothe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Das Kalisalz (Krystalle) verpufft beim Erhitzen, das Ammoniaksalz verbrennt ohne Verpuffung. Beide Salze lösen sich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe.

Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Lösung scheidet sich die freie Säure in hellgelben Nadeln aus. Alkalien bewirken in der Lösung keine Veränderung, mit Cyankalium entsteht eine Substanz, welche der Isopurpursäure ähnlich ist. Wolle oder Seide werden orange gefärbt, jedoch ist die Farbe so wenig haltbar, dass sie schon durch heisses Wasser der Faser entzogen wird. Daher fand der Farbstoff in der Zeugfärberei wenig Anwendung und wurde mehr zum Färben von Lebensmitteln, wie Likören, Butter, Käse, Nudeln etc., benutzt.

Neuerdings wird das Dinitro-*o*-kresolkalium unter dem Namen Antinonnin (D. R.-P. Nr. 66180, 72097, 72991 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.) als Mittel zur Vertilgung von schädlichen Thieren und Pilzen (Hausschwamm) mit oder ohne Zusatz von Seife verwendet.

Amidophenole.

o-Amidophenol: $C_6H_4(NH_2)(OH)$ [1,2],

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenol dargestellt.

Darstellung. 50 g feingeriebenes *o*-Nitrophenol wird in 300 ccm Ammoniak eingetragen; es bildet sich das schwer lösliche Ammoniaksalz. Durch Einleiten von H_2S geht die Reaction sehr heftig vor sich. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und das Ammonnitrophenolat löst sich vollständig auf. Hierauf wird das Einleiten des H_2S noch eine Zeit lang fortgesetzt, dann das Ammonsulfid abdestillirt. Der Rückstand wird in einer Schale vollständig abgedampft. Er besteht aus *o*-Amidophenol und Schwefel. Aus demselben zieht man mit heissem Wasser die Base aus; sie krystallisirt beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung zum grössten Theil aus. Die Mutterlauge versetzt man mit Salzsäure, verdampft und gewinnt so den Rest des Amidophenols als salzsaures Salz.

Schmelzp. 170°; durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz entsteht ein schwach basischer Körper: $C_{24}H_{10}N_3O_2$, welcher in granatrothen Nadeln sublimirt.

o-Anisidin: $C_6H_4(NH_2)(O.CH_3)$,

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenolmethyläther oder durch Erhitzen von *o*-Amidophenol mit methylschwefelsaurem Kali dargestellt.

Darstellung. 1 Mol. *o*-Amidophenol, 2 Mol. methylschwefelsaures Kali und 2 Mol. Kalihydrat in nicht zu verdünnter wässeriger Lösung werden acht bis zehn Stunden im Autoclaven auf 170° erhitzt. Beim nachherigen Abtreiben im Dampfstrome verflüchtigen sich aus dem Inhalt des Autoclaven 70 Proc. der theoretischen Menge des Anisidins.

Bei 226,5° (bei 734 mm) siedendes Oel. Die Acetylverbindung schmilzt bei 84°.

o-Phenetidin: $C_6H_4(NH_2)(O.C_2H_5)$,

wird durch Reduction von *o*-Nitrophenetol dargestellt.

Darstellung. Zur Reduction dient z. B. Zinkstaub und Schwefelsäure und kann man dabei in folgender Weise verfahren. 100 g Nitrophenetol werden mit 200 g Zinkstaub zu einem Brei angerührt und letzterer allmählich in kleinen Portionen in eine Mischung von 300 g concentrirter

Schwefelsäure und 700 g Wasser eingetragen. Die Reaction wird durch Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung und durch häufiges Schütteln beschleunigt. Der Zusatz von neuen Portionen Brei geschieht, sobald die Farbung der Flüssigkeit aus Braun in Grün umschlagt. Nach drei Stunden ist die Reaction zu Ende. Man lässt unter öfterem Schütteln noch längere Zeit stehen. Die Flüssigkeit wird sodann durch ein Wollfilter filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und der überschüssige Zinkstaub gepresst. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt, das Phenetidin mit Wasserdampf übergetrieben und destillirt. Ausbeute 50 g *o*-Phenetidin.

Bei 228 bis 229° siedendes Oel.

m-Amidophenol: $C_6H_4(NH_2)(OH)$ (1,3),

entsteht beim Reduciren von *m*-Nitrophenol (Bantlin), beim Schmelzen von *m*-Sulfanilsäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 44792), beim Erhitzen von Resorcin mit Ammoniak (D. R.-P. Nr. 49060) und kann nach D. R.-P. Nr. 77131 auch in der Weise dargestellt werden, dass man *m*-Phenylendiamin in Phenylenoxaminsäure überführt, diese nach dem Diazotiren in *m*-Oxyphenylenoxaminsäure verwandelt und letztere unter Abspaltung von Oxalsäure zerlegt.

Darstellung aus Resorcin (nach D. R.-P. Nr. 49060). 10 kg Resorcin werden mit 6 kg Salmiak und 20 kg Ammoniak von ca. 10 Proc. etwa 12 Stunden auf ca. 200° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse angesäuert und etwa unverändertes Resorcin mit Aether oder anderen geeigneten Extractionsmitteln extrahirt. Die wässerige Flüssigkeit liefert alsdann nach dem Sättigen mit Soda und ungenügendem Eindampfen das gebildete *m*-Amidophenol in krystallisirtem Zustande.

Das *m*-Amidophenol krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, in harten, fast weissen Krystallen, welche nicht ganz scharf bei 120° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Spiritus, Amylalkohol, Aether, bildet leicht übersättigte Lösungen und ist vollkommen luftbeständig (vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 2101 und D. R.-P. Nr. 44792).

Monomethyl-*m*-amidophenol: $C_6H_4(NH.CH_3)(OH)$ (1,3).

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers sind im D. R.-P. Nr. 48151 der Badischen Anilin- und Sodafabrik beschrieben.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial dient die monomethylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanil-

sauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch directe Sulfurirung von Monomethylanilin mit rauchender Schwefelsäure.

Man trägt z. B. 10 kg Monomethylanilin ein in 20 kg rauchende Schwefelsäure von 33 Proc. Anhydridgehalt mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, und giebt hierauf ebenfalls unter Abkühlung 30 kg Schwefelsäure von 75 Proc. Anhydridgehalt zu. Man lässt bei einer Temperatur von ca. 40° stehen, bis sich eine Probe in alkalischem Wasser klar löst, giesst dann in Wasser und verarbeitet in üblicher Weise auf die Natronsalze.

Das trockene Natronsalz wird sodann in folgender Weise in Monomethylmetaamidophenol umgewandelt.

10 kg des Natronsalzes werden mit 25 kg Kalihydrat während ungefähr 10 Stunden bei 200 bis 220° zweckmässig unter Luftabschluss verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und filtrirt.

Nach dem Uebersättigen mit Soda wird das Monomethyl-*m*-amidophenol mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Abtreiben des Lösungsmittels als ein zähflüssiges Oel, welches sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn kaum löst. Von Säuren, sowie von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen. Mit Essigsäureanhydrid reagirt es unter starker Erhitzung und liefert mit Phtalsäureanhydrid symmetrisches Dimethylrhodamin.

Monoäthyl-*m*-amidophenol: $NH.C_2H_5$, OH (Benzolring),

wird nach D. R.-P. Nr. 48151 in analoger Weise aus monoäthylirter *m*-Amidobenzolsulfosäure wie die Methylverbindung dargestellt.

Es krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn in farblosen, fadenförmigen, bei 62° schmelzenden Krystallen.

Dimethyl-*m*-amidophenol: $N(CH_3)_2$, OH (Benzolring).

wird durch Verschmelzen von *m*-Dimethylanilinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten (D. R.-P. Nr. 44792). Es entsteht auch durch Erhitzen von Resorcin mit Dimethylamin (D. R.-P. Nr. 49060).

Darstellung. a) Aus Dimethylanilinsulfosäure, analog dem Monomethyl-*m*-amidophenol (s. S. 156).

b) Aus Resorcin. 55 kg Resorcin werden mit 40 kg salzsaurem Dimethylamin und 200 kg einer 10 proc. Dimethylaminlösung während etwa 12 Stunden im Autoclaven auf ca. 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten säuert man das Reactionsproduct mit Salzsäure stark an, extrahirt unverändertes Resorcin mit Aether etc., übersättigt hierauf mit Soda und extrahirt mit Aether das abgeschiedene Dimethyl-*m*-amidophenol.

Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird durch Krystallisation aus Benzol, Ligroïn gereinigt und so in Form von prächtigen Krystallbüscheln erhalten, welche scharf bei 87° schmelzen. Ist gleichzeitig sauer und basisch, und löst sich in Folge dessen sowohl in Lauge als auch in verdünnter Salzsäure auf. Aus alkalischer Lösung kann es durch Kohlensäure oder Essigsäure, aus saurer Lösung durch Soda oder Natriumacetat gefällt werden (vergl. D. R.-P. Nr. 44002 und 44792).

In analoger Weise wird das Diäthyl-*m*-amidophenol: $C_6H_4(N(C_2H_5)_2)(OH)$ [Benzolring: $N(C_2H_5)_2$ oben, OH in Metastellung], dargestellt.

p-Amidophenol: $C_6H_4(NH_2)(OH)$ [Benzolring: NH_2 oben, OH unten],

Schmelzp. 184°, wird durch Reduction von *p*-Nitrophenol mit Eisen, Eisenchlorür und Salzsäure und Versetzen der kochenden Lösung mit Soda zur Abscheidung des Eisens dargestellt. Beim Filtriren geht das Amidophenol in das Filtrat über.

Taeuber empfiehlt in seinem D. R.-P. Nr. 82426 das *p*-Amidophenol durch Reduction von Dioxyazobenzol (*p*-Azophenol) herzustellen, welches durch Verschmelzen des aus Sulfanilsäure und Phenol erhaltenen Sulfanilsäureazophenols mit Kali entsteht.

Durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf *p*-Acetamidophenol und Phenol entsteht der bei 160° unter Zersetzung schmelzende Acetophenonacetylparamidophenoläther, welcher unter dem Namen Hypnoacetin als Hypnoticum und Antithermicum in den Handel kommt. Wird *p*-Amidophenol mit Chlorkohlensäureäthylester behandelt, so entsteht *p*-Oxyphenylurethan, woraus durch Acetyliren mit Natriumacetat und Eisessig das als Antineuralgicum in den Handel kommende Neurodin (D. R.-P. Nr. 69328 und 73285 von Merck) dargestellt wird. Dasselbe bildet bei 87° schmelzende Krystalle, welche in 1500 Thln. Wasser von 17° und 140 Thln. Wasser von 100° löslich sind.

Nitro-*p*-anisidin: $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\O.CH_3\\NH_2\end{cases}$.

Darstellung. (Nach D. R.-P. Nr. 72173.) 12.3 Gewthle. Benzyliden-*p*-anisidin werden in 50 Gewthln. concentrirter Schwefelsäure gelöst und

10.1 Gewthle. feingepulverter Kalisalpeter allmählich eingetragen. Die Temperatur hält man zweckmässig unter 15°. Nach kurzem Stehen mischt man mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt den Benzaldehyd mit einem Dampfstrom über; die rückständige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem weissen Krystallbrei, der das schwer lösliche Sulfat der Nitrobase darstellt. Die aus diesem Salz in bekannter Weise isolirte freie Base stellt, aus Alkohol krystallisirt, rothe Nadeln vom Schmelzp. 60° dar.

Methacetin, *p*-Acetanisidin: $C_6H_4(O.CH_3)(NH.CO.CH_3)$ [Benzolring mit $O.CH_3$ oben und $NH.CO.CH_3$ unten],

durch Acetyliren von *p*-Anisidin dargestellt, bildet farblose, geruchlose und fast geschmacklose, bei 127° schmelzende Blättchen, welche in 526 Thln. Wasser von 15° und 12 Thln. kochendem Wasser löslich sind.

Dient als Antipyreticum und Antineuralgicum.

p-Phenetidin: $C_6H_4(O.C_2H_5)(NH_2)$ [Benzolring mit $O.C_2H_5$ oben und NH_2 unten],

wird durch Reduction von *p*-Nitrophenetol dargestellt und bildet eine bei 244° siedende Flüssigkeit.

Das *p*-Phenetidin ist das Ausgangsmaterial für eine grössere Anzahl von Medikamenten. Ameisensäureäther liefert nach D. R.-P. Nr. 49075 (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.) das antiseptisch wirkende, bei 69° schmelzende Formphenetidid: $C_6H_4(OC_2H_5)NH.COH$, mit Eisessig wird das viel angewendete Phenacetin (s. u.) erhalten. Milchsäure bildet nach D. R.-P. Nr. 70250 und dessen Zusätzen Nr. 81539, 85212 und 90595 (Boehringer) das bei 118° schmelzende Lactophenin. Beim Erhitzen mit Citronensäure entsteht je nach den Bedingungen die bei 72° schmelzende Monophenetidincitronensäure (Apolysin) oder die bei 179° schmelzende Diphenitidincitronensäure, welche gleichzeitig antipyretisch und anregend wirken. Citronensaures *p*-Phenetidin wurde unter dem Namen Malarin[1]) in den Handel gebracht. Unter derselben Bezeichnung wird auch das durch Erhitzen von *p*-Phenetidin mit Acetophenon entstehende, bei 88° schmelzende Acetophenonphenetidid (D. R.-P. Nr. 87807, Valentiner und Schwarz) verkauft. Malakin ist das aus *p*-Phenetidin und

[1]) Vergl. E. Erdmann, Pharm. Ztg. 1898, Nr. 14 u. 26.

Salicylaldehyd entstehende, bei 92° schmelzende, gegen Gelenkrheumatismus empfohlene Salicyliden-*p*-phenetidin. Vanillin liefert mit *p*-Phenetidin das analoge, bei 97° schmelzende Vanillin-*p*-Phenetidid (D. R.-P. Nr. 91171 von Goldschmidt), welches als Antineuralgicum und Hypnoticum Verwendung findet.

Phenacetin: $C_6H_4(O.C_2H_5)(NH.CO.CH_3)$ [Benzolring mit $O.C_2H_5$ oben und $NH.CO.CH_3$ unten],

wird durch Behandeln von *p*-Phenetidin mit Eisessig dargestellt und bildet farblose, glänzende, bei 135° schmelzende Krystalle. Es ist in 80 Thln. kochendem und 1500 Thln. kaltem Wasser, in 2 Thln. kochendem und 16 Thln. kaltem Alkohol löslich.

Verwendung findet es als Antipyreticum und Antineuralgicum bei Gelenkrheumatismus und Kopfschmerzen.

Wird eine Lösung von Phenacetin in Xylol mit Natrium und darauf mit Jodmethyl behandelt, so entsteht das bei 40° schmelzende Methylphenacetin (D. R.-P. Nr. 53753, 54990), welches hypnotisch wirken soll. Jodkalium liefert in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Phenacetin das gegen Gelenkrheumatismus empfohlene Jodophenin, welches ein braunes, bei 131° schmelzendes Pulver bildet.

Propionyl-*p*-phenetidin: $C_6H_4(O.C_2H_5)(NH.CO.CH_2.CH_3)$ [Benzolring mit $O.C_2H_5$ oben und $NH.CO.CH_2.CH_3$ unten],

entsteht beim Erhitzen von *p*-Phenetidin mit Propionsäure und wird unter dem Namen Triphenin als Antipyreticum und Antineuralgicum in den Handel gebracht. Es bildet farblose, bei 120° schmelzende Krystalle, welche in 2000 Thln. Wasser löslich sind.

Dulcin: $C_6H_4(O.C_2H_5)(NH.CO.NH_2)$ [Benzolring mit $O.C_2H_5$ oben und $NH.CO.NH_2$ unten],

auch Sucrol genannt, ist *p*-Phenetolcarbamid und entsteht nach D. R.-P. Nr. 63485, 76596, 77920 und 79718 (Riedel) durch

Einwirkung von *p*-Phenetidin auf Harnstoff oder durch Einwirkung von 1 Mol. *p*-Phenetidin auf 2 Mol. Kohlenoxychlorid und Behandeln des gebildeten Phenetidinkohlenoxychlorids mit Ammoniak oder beim Erhitzen von symmetrischem Diparaphenetolcarbamid mit Harnstoff.

Farblose, bei 173 bis 174° schmelzende, in 800 Thln. Wasser von 15° und 55 Thln. Wasser von 100° lösliche Nadeln, deren Lösungen einen sehr süssen Geschmack besitzen.

Wird als Ersatzmittel von Zucker und Saccharin empfohlen.

Phenocoll: $C_6H_4(O.C_2H_5)(NH.CO.CH_2.NH_2.HCl)$ (p-Stellung),

wird durch Einwirkung von Amidoessigsäuremethyl- oder -äthyläther oder Glycocollamid auf Phenetidin oder durch Zersetzung des aus Chloracetylchlorid mit Phenetidin dargestellten Monochloracetparaphenetidins mit Ammoniak erhalten und bildet ein weisses, krystallinisches, in 16 Thln. Wasser lösliches Pulver. Es dient als Antipyreticum. (D. R.-P. Nr. 59121, Schering.)

Chlorkohlensäureäthylester liefert mit *p*-Phenetidin das *p*-Aethoxyphenylurethan, woraus durch Acetyliren das Acetyläthoxyphenylurethan erhalten wird (D. R.-P. Nr. 69328 und 73285 von E. Merck), welches farblose, bei 86 bis 88° schmelzende Blättchen bildet und unter dem Namen Thermodin als Antipyreticum und Antineuralgicum in den Handel kommt.

p-Oxyphenylglycin[1]): $C_6H_4(OH)(NH.CH_2.COOH)$ (p-Stellung).

wird beim einstündigen Erhitzen einer Lösung von *p*-Amidophenol (50 g) mit Chloressigsäure (22 g) in 1½ Liter Wasser neben salzsaurem *p*-Amidophenol erhalten. Beim Erkalten krystallisirt das Oxyphenylglycin in Blättchen aus (Ausbeute 23 g = 60 Proc. der Theorie).

---

[1]) Vater, J. prakt. Chem. 29, 291.

Holocaïn: $\begin{array}{c} OC_2H_5 \quad O.C_2H_5 \\ C_6H_4 \quad C_6H_4 \\ NH-C=N \\ | \\ CH_3 \end{array}$,

ist das salzsaure Salz des *p*-Diäthoxyäthenyldiphenylamidins. Die Base wird nach D. R.-P. Nr. 79868 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) durch Einwirkung von Phenacetin auf *p*-Phenetidin dargestellt und bildet farblose, bei 121° schmelzende Krystalle. Wird als Anästheticum bei Augenoperationen verwendet.

Diamidophenol: $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ (OH, NH_2 in Nachbarstellung, NH_2 gegenüber OH).

wird durch Reduction von α-Dinitrophenol mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt. Das schwefelsaure Salz findet unter dem Namen Amidol als Entwickler in der Photographie Verwendung.

Die Diacetylverbindung ist von Traub und Pertsch im D. R.-P. Nr. 77272 als Antipyreticum empfohlen worden.

Pikraminsäure: $C_6H_2(OH)(NH_2)(NO_2)_2$ (OH, daneben NO_2 und NH_2, NO_2 gegenüber OH),

entsteht durch Reduction von Pikrinsäure mit Schwefelammonium. Um sie darzustellen, verdampft man eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium. Der dabei erhaltene Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtriren mit Essigsäure versetzt. Sie ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothen, bei 165° schmelzenden Nadeln.

m-Oxydiphenylamin: $C_6H_5-NH-C_6H_4-OH$.

Darstellung. *m*-Oxydiphenylamin wird durch Erhitzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt, wobei man auf 1 Thl. Resorcin circa 2 Thle. Anilin und fast ebenso viel Anilinsalz verwendet und die

Schmelze etwa sechs Stunden bei 180° hält. Dabei entweicht Anilin und Wasser. Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in verdünnte Salzsäure gegossen, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der Lösung das *m*-Oxydiphenylamin mit Salzsäure ausgefällt.

Das *m*-Oxydiphenylamin wird leicht von Holzgeist, Weingeist, Aether, Aceton oder Benzol, wenig von Ligroin gelöst. Es ist in viel heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen, welche bei 82° schmelzen. Bei 340° destillirt es unzersetzt. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub geht es in Diphenylamin über. Daneben entsteht etwas Anilin. Wird das *m*-Oxydiphenylamin mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink oder Chlorcalcium erhitzt, so entsteht Diphenyl-*m*-phenylendiamin.

Beim Kochen von Metoxydiphenylamin mit Natronlauge und Schwefel entsteht Thioxydiphenylamin, welches sich auf Zusatz von Salmiak zum Reactionsproduct abscheidet. Es bildet ein gelbes, geruchloses und geschmackloses Pulver, welches bei 155° schmilzt, und kommt unter dem Namen Sulfaminol als Ersatz für Jodoform in den Handel.

Salze. Das *m*-Oxydiphenylamin verhält sich sowohl wie eine Säure als auch wie eine Base und liefert mit Basen und Säuren Salze. Beim Auflösen in warmer, nur mässig verdünnter Schwefelsäure entsteht das beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirende Sulfat: $(C_{12}H_{11}NO)_2 . H_2SO_4$, welches durch Wasser und Weingeist rasch zersetzt wird. — Das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat: $C_{12}H_{11}NO . HCl$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des *m*-Oxydiphenylamins in Benzol. — Das *m*-Oxydiphenylamin ist in Kalilauge, Natronlauge und kochender Sodalösung löslich. Wird eine Auflösung der Base in wenig warmem Alkohol mit Ammoniak und dann mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich das in glänzenden Blättchen krystallisirende Barytsalz: $(C_{12}H_{10}NO)_2Ba + 5H_2O$, aus.

Aethoxybenzidin: $H_2N-C_6H_4-C_6H_3(NH_2)(O.C_2H_5)$.

Darstellung. Nach dem D.-R.-P. Nr. 44209 von Leopold Cassella u. Co. wird die Base in folgender Weise dargestellt. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Phenol-*p*-sulfosäure in sehr concentrirter Lösung entsteht das gut krystallisirende Natronsalz der Anilinazophenol-*p*-sulfosäure; dasselbe wird durch Bromäthyl in alkoholischer, alkalischer Lösung äthylirt. Z. B. 30 kg anilinazoparaphenolsulfosaures Natron werden mit 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet. Der ätheriticirte Farbstoff unterscheidet sich von dem ursprünglich angewandten durch bedeutend geringere Löslichkeit besonders in alkalischen Flüssigkeiten und kann daher leicht rein erhalten werden. Werden die Lösungen der ätheriticirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub, Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entsteht durch Umlagerung die Monosulfosäure der ätheri-

ficirten Oxydiphenylbase. 32.8 kg anilinazoparaphenetolsulfosaures Natron werden in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\SO_3H\end{cases} + 2H = NH_2-C_6H_4-C_6H_2-\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_3H\\NH_2\end{matrix}.$$

Sie geht beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in das neutrale Sulfat des entsprechenden Diamins über:

$$NH_2C_6H_4-C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O = NH_2.C_6H_4-C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases} + H_2SO_4.$$

Z. B. 30.8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 kg Wasser sechs Stunden auf circa 170° in geschlossenem Gefässe erhitzt. Der Autoclaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche, freie Base abscheiden.

Die Base findet Anwendung zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

Dianisidin: $NH_2-C_6H_3(O.CH_3)-C_6H_3(O.CH_3)-NH_2$

wird in analoger Weise aus o-Nitroanisol wie Benzidin aus Nitrobenzol dargestellt, indem das o-Nitroanisol zunächst mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkali zu Hydrazoanisol reducirt und letzteres mit Säuren zu Dianisidin umgelagert wird.

Darstellung. Im Laboratorium kann man sich folgender Vorschrift bedienen.

Eine Mischung von 100 g o-Nitroanisol, 250 g denaturirtem Alkohol, 69 bis 70 g Natronlauge (40° B.) (= 50 ccm) wird in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Topfe auf circa 70° erwärmt und unter stetem Rühren alle 10 Minuten mit 3 bis $3^1/_2$ g Zinkstaub versetzt. Sobald die Temperatur auf circa 45 bis 50° gesunken ist, wird die Mischung wieder auf circa 60° erwärmt und in Zeiträumen von etwa 10 Minuten mit dem Eintragen des Zinkstaubes fortgefahren.

In der Regel ist die Reaction nach zwei- bis dreimaligem Erwärmen eingeleitet, was an dem schleimig sich ausscheidenden Zinkoxyd zu beob-

achten ist. Dann hält sich auch die Temperatur auf circa 50°. Sollte die Temperatur gegen Ende der Operation unter 50° sinken, so kann man alle fünf Minuten circa 5 g Zinkstaub eintragen, auf jeden Fall ist es vortheilhaft, die Reactionstemperatur nicht über 50 bis 55° steigen zu lassen.

Nachdem circa 130 g Zinkstaub eingetragen sind, ist die Reaction vollendet; eine auf Papier gebrachte Probe läuft dann farblos aus. Eventuell werden noch 20 g Zinkstaub zugesetzt und darauf nach Hinzufügung von Wasser (circa 200 g) zunächst der Alkohol und schliesslich mit dem übergehenden Wasser das gebildete Anisidin abgetrieben.

Der Rückstand, eine hellgraue, bei gut gelungener Operation mit hellgelbem, krystallinisch erstarrtem Hydrazoanisol durchsetzte Masse wird in einer circa 4 Liter haltenden Schale mit 2 Liter Wasser gut durchgerührt und nun mit circa 425 bis 450 ccm Salzsäure (= 490 bis 500 g) mit der Vorsicht versetzt, dass die Temperatur durch Einwerfen von Eis immer unter 10° bleibt und die Reaction auf blauem Lackmuspapier zum Schluss eine schwach zwiebelrothe Färbung zeigt. Danach wird abfiltrirt und mehrmals ausgewaschen. Der Rückstand wird mit $^1/_2$ Liter Wasser angerührt und allmählich unter stetem Rühren mit circa 100 ccm Salzsäure versetzt, wobei auch hier durch Einwerfen von Eisstückchen die Temperatur unter 10° gehalten wird. Dabei verschwindet das Hydrazoanisol und geht unter Umlagerung und Aufnahme von Salzsäure in salzsaures Dianisidin über. Die Reaction wird durch Prüfung mit Congopapier verfolgt. (Letzteres soll niemals einen grossen Ueberschuss von Salzsäure anzeigen, sondern nur schwach gebläut erscheinen.)

Die erhaltene Lösung wird hierauf auf circa 50° langsam erwärmt, filtrirt und das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von circa 100 g Glaubersalz versetzt. Nach mehrstündigem Stehen ist das schwefelsaure Dianisidin auskrystallisirt und wird abfiltrirt.

Die abgesaugte Paste beträgt circa 150 g und enthält 40 bis 46 g trockenes Sulfat, entsprechend einer Ausbeute von 40 bis 44 Proc. der Theorie.

Die Base bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, weisse, bei 137 bis 138° schmelzende Blättchen. Sie ist kaum löslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und reichlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 244°. Sie dient zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen.

NH_2 / $O.C_2H_5$ (oben), $O.C_2H_5$ / NH_2 (unten)

Diphenitidin: .

wird analog dem Dianisidin aus *o*-Nitrophenetol dargestellt und bildet farblose, bei 117° schmelzende Blättchen. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 241°.

Oxychinoline.

In Betracht kommen für technische Zwecke das *o*-Oxychinolin und *p*-Oxychinolin, resp. deren Salze und Derivate. Das Ausgangsmaterial für das erstere bildet das synthetisch hergestellte Chinolin (s. S. 118), resp. die aus demselben hergestellte *o*-Sulfosäure.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen zunächst Chinolin-*o*- und *m*-monosulfosäuren und zwar hängt das Mengenverhältniss derselben von der Temperatur und dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure ab. Erhitzt man 1 Thl. Chinolin mit 4 Thln. rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf 100, 150 oder 200°, so beträgt die Ausbeute an *o*-Sulfosäure (α-Sulfosäure) etwa das Vierfache der an *m*-Sulfosäure (β-Sulfosäure), bei 270° wird jedoch mehr von der letzteren gebildet, ebenso, wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt. Die *o*-Sulfosäure und deren Kalksalz sind schwerer löslich als die *m*-Säure, resp. deren Kalksalz. Zur Trennung benutzt man die Kalksalze. Beide Säuren gehen bei weiterer Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure in Chinolindisulfosäuren über, bei dem Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf circa 300° entsteht Chinolin-*p*-sulfosäure (D. R.-P. Nr. 40901). Chinolinmonosulfosäuren können auch durch Behandlung von Amidobenzolsulfosäuren mit Glycerin und Nitrobenzol dargestellt werden.

o-Oxychinolin:

OH N

Synonyma: α-Oxychinolin, α-Chinophenol.

Das *o*-Oxychinolin entsteht bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemenge von *o*-Amidophenol und *o*-Nitrophenol [1]), ferner beim Schmelzen von α-Chinolinsulfosäure mit Aetznatron [2]) und aus der α-Oxycinchoninsäure [3]) durch trockene Destillation.

Darstellung. 1. Skraup [4]) beschreibt in seinem Patente die Darstellung des *o*-Oxychinolins in folgender Weise. Man erhitzt z. B. 1,4 kg *o*-Nitrophenol, 2,1 kg *o*-Amidophenol, 6 kg Glycerin (spec. Gew. 1,26) und 5 kg Schwefelsäure (spec. Gew. 1,848) am Rückflusskühler auf 130 bis 140°,

---

[1]) Skraup, Monatshefte (1882) **3**, 536; Ber. (1882) **15**, 893, 2572; Bedall u. Fischer, Ber. (1882) **15**, 684. — [2]) Bedall u. O. Fischer, Ber. (1881) **14**, 443, 1366. — [3]) Weidel u. Cobenzl, Ber. (1881) **14**, 537 (Ref. aus Monatshefte 1880, S. 862). — [4]) D. R.-P. Nr. 14976 v. 16. Febr. 1881 ab.

Beim ersten Eintritt der Reaction wird zweckmässig das Erhitzen unterbrochen, dann wieder erhitzt etc. Nach ein bis zwei Stunden werden zunächst die flüchtigen Producte mit Wasserdampf übergetrieben, dann die Flüssigkeit mit Aetznatron und schliesslich mit Soda alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht das *o*-Oxychinolin als ein beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrendes Oel über. Das Oxychinolin lässt sich auch durch Aether extrahiren oder in der Weise abscheiden, dass man beim Abstumpfen der freien Säure mit Aetznatron resp. Soda fractionirt fällt: anfänglich werden dunkle Niederschläge erhalten, die von ihnen getrennte Flüssigkeit liefert dann bei fernerem Alkalizusatz eine nahezu weisse Ausscheidung des Oxychinolins. Auch durch Verwandlung des rohen Oxychinolins in ein gut krystallisirendes Salz, z. B. das Oxalat, und Umkrystallisiren desselben lässt sich eine Reindarstellung erzielen.

2. Nach Bedall und Fischer[1]) wird 1 Thl. gepulverte *o*-Chinolinsulfosäure allmählich in 2 bis 3 Thle. Aetznatron, welchem man etwa ein Viertel seines Gewichtes an Wasser zufügt, eingetragen und über freier Flamme unter häufigem Umrühren vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Die Masse färbt sich nach einiger Zeit grünlichgelb, später tritt der Geruch nach Chinolin auf. In diesem Momente muss das Schmelzen unterbrochen werden, da sonst tiefer gehende Zersetzung eintritt. Zur Isolirung des gebildeten Oxychinolins wird die Schmelze in Salzsäure gelöst, die schwach saure Lösung mit kohlensaurem Natron versetzt und ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Das Oxychinolin verflüchtigt sich dabei sehr leicht mit den Wasserdämpfen und verdichtet sich in der Vorlage zu schönen, farblosen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. der theoretischen.

Das *α*-Oxychinolin ist schwer in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol oder Benzol löslich. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es sublimirt in glänzenden, bei 76° schmelzenden Nadeln, sein Siedepunkt liegt bei 266,6°. Benzoylchlorid liefert das bei 118 bis 120° schmelzende Benzoyl-*o*-oxychinolin, welches aus Alkohol gut krystallisirt. Das Acetyl-*o*-oxychinolin bildet ein bei circa 280° siedendes Oel, welches bei —20° nicht erstarrt.

Mit Eisenchlorid giebt das *α*-Oxychinolin eine intensiv grüne Färbung, welche mit Natriumcarbonat zuerst dunkler wird, dann einen schwarzgrünen Niederschlag liefert. Eisenvitriol giebt einen dunkel braunrothen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Zinn und Salzsäure reduciren es zu dem bei 121 bis 122° schmelzenden *o*-Oxychinolintetrahydrür, dessen Methylverbindung eine Zeit lang als Kaïrin, dessen Aethylverbindung als Kaïrin A in den Handel kam.

Salze. Das *α*-Oxychinolin ist sowohl Base, als auch Säure. Das Chlorhydrat: $C_9H_7NO.HCl + H_2O$, bildet glänzende, verfilzte, sehr leicht lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz: $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, scheidet sich in hellgelben, seideglänzenden Nadeln ab, welche leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Das in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 203 bis 204°. Charakteristisch ist das

[1]) Ber. (1881) **14**, 1366, 1642.

Kupfersalz, $(C_9H_6NO)_2Cu$, welches auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Oxychinolinlösung als gelbes Pulver niederfällt.

Das Sulfat findet unter dem Namen Chinosol als Antisepticum Verwendung. Es besitzt nach Kossmann die antiseptische Wirkung des Quecksilbersublimates. — Phenolsulfosaures Oxychinolin kommt als Diaphterin oder Oxychinaseptol in den Handel und dient gleichfals als Antisepticum. Es schmilzt bei 85⁰.

Analgen: (Strukturformel: Chinolin mit $NH.CO.C_6H_5$ und $O.C_2H_5$),

entsteht, wenn man *o*-Aethoxychinolin nitrirt, den Nitrokörper reducirt und die erhaltene Amidoverbindung mit Benzoylchlorid behandelt (D. R.-P. Nr. 60808 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.). Es bildet ein weisses, geschmackloses, bei 208⁰ schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol ist. Es kommt auch unter den Namen Benzanalgen und Labordin in den Handel.

Loretin: (Strukturformel: Chinolin mit SO_3H, J und OH),

wird nach D. R.-P. Nr. 72924 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning durch Jodiren der *o*-Oxychinolinanasulfosäure (aus *o*-Oxychinolin und Schwefelsäure) dargestellt. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches an Stelle von Jodoform Verwendung findet.

Thallin: (Strukturformel: Tetrahydrochinolin mit H_3CO, H_2, H_2, H_2 und NH),

wird durch Reduction des aus *p*-Amidoanisol, *p*-Nitroanisol, Glycerin und Schwefelsäure dargestellten *p*-Chinanisols mit Zinn und Salz-

säure erhalten und kommt in Form des Sulfates als gelblichweisses, krystallinisches Pulver für antipyretische Zwecke in den Handel. (D. R.-P. Nr. 30426 und 42871.)

Naphtole.

Die beiden Naphtole, besonders das β-Naphtol, unterscheiden sich von dem Phenol und dessen Homologen sehr wesentlich dadurch, dass sie besonders leicht ihre Hydroxylgruppen unter Bildung von Wasser gegen andere einwerthige Reste austauschen. Bei einigen Reactionen sind sie in dieser Beziehung mehr den Alkoholen der Fettkörperreihe, als den Phenolen vergleichbar.

Wird z. B. β-Naphtol mit Ammoniak erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin, bei der Destillation von β-Naphtol mit Salmiak wird salzsaures β-Naphtylamin, mit salzsaurem Anilin wird salzsaures Phenyl-β-naphtylamin gebildet:

$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_3 = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2,$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + NH_4Cl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH_2.HCl,$$
$$C_{10}H_7[\beta]OH + C_6H_5NH_2.HCl = H_2O + C_{10}H_7[\beta]NH.C_6H_5.HCl.$$

Aus Phenol kann unter denselben Bedingungen weder Anilin noch Diphenylamin erhalten werden.

Durch verdünnte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure gehen die Naphtole in Naphtyläther über, während Phenol unter denselben Umständen nicht Phenyläther liefert. Concentrirte Essigsäure bildet mit den Naphtolen bei 200° die entsprechenden Essigäther, während sie das Phenol nicht verändert.

Beide Naphtole werden in der Technik angewendet und zwar das α-Naphtol wesentlich für Nitroderivate, das β-Naphtol für Azofarbstoffe.

Beide sind im Steinkohlentheer enthalten.

α-Naphtol: (Strukturformel: Naphtalinring mit OH in α-Stellung),

wurde zuerst von Griess aus α-Diazonaphtalin hergestellt. In der Technik wird es durch Schmelzen von α-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron oder reiner und frei von β-Naphtol durch Erhitzen von Salzen des α-Naphtylamins mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen dargestellt. Wissenschaftlich interessant ist die von R. Fittig und H. Erdmann beobachtete Bildung des α-Naphtols beim Erhitzen der Phenylisocrotonsäure:

```
          CH
   /\   / \\
  |  |/     CH
  |  |      |          = H2O +  |    |    | .
  |  |      CH2
   \/   /                         / \ /
       C=O                          OH
       |
       OH
```

(Phenylisocrotonsäure) (α-Naphtol)

Darstellung. (Nach D. R.-P. Nr. 74879 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning.) a) 40 kg schwefelsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser angeschlammt und eine halbe bis vier Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das α-Naphtol als fester Kuchen am Boden des Gefasses abgeschieden. Zur Entfernung geringer Mengen höher siedender Nebenproducte wird das α-Naphtol der Destillation unterworfen. b) Statt des schwefelsauren α-Naphtylamins kann man auch salzsaures α-Naphtylamin anwenden. 40 kg salzsaures α-Naphtylamin werden mit 200 kg Wasser eine bis vier Stunden im Autoclaven auf 170 bis 220° erhitzt. Die Gewinnung des α-Naphtols geschieht nach Beispiel a). Es sei bemerkt, dass das Verhaltniss zwischen Wasser und den Salzen des α-Naphtylamins innerhalb weiter Grenzen schwanken kann und dass ein Ueberschuss an Säure, sowie auch ein langeres Erhitzen auf hohere Temperatur die Reaction nicht beeinträchtigt.

Nach dem D. R.-P. Nr. 76595 derselben Firma können auch Phosphorsäure oder wässerige Lösungen saurer schwefelsaurer Salze von Chlorzink oder Chloraluminium verwendet werden.

Es ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und bildet glänzende, bei 94° schmelzende, monokline Nadeln. Es siedet bei 278 bis 280°. Bei 4° besitzt es das spec. Gew. 1,224. Taucht man einen Fichtenspan in eine wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich am Sonnenlichte nach kurzer Zeit grün und zuletzt rothbraun. Chlorkalk liefert mit Lösungen des α-Naphtols eine anfangs tief dunkelviolette Färbung, dann ebenso gefärbte Flocken, welche beim Erwärmen braun, auf Zusatz von Ammoniak aber wieder farblos werden. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine weisse, milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, während sich gleichzeitig violette Flocken von α-Dinaphtol: $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Schmelzp. 300°), abscheiden. Beim Erwärmen wird der letztere Körper sofort gebildet.

Salpetrige Säure verwandelt das α-Naphtol in ein Gemenge von α-Nitroso-α-naphtol und β-Nitroso-α-naphtol. Mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht Dichlornaphtochinon. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von α-Naphtolsulfosäuren. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf α-Naphtol wird eine Oxynaphtalincarbonsäure: $C_{10}H_6(OH)CO_2H$, erhalten, welche bei 186° schmilzt.

Es wirkt ebenso antiseptisch wie β-Naphtol, ist jedoch giftiger als dieses. Für Azofarbstoffe findet es seltener Verwendung als das β-Naphtol, wird jedoch in grossen Mengen zur Darstellung von Dinitronaphtol und Naphtolgelb S benutzt.

β-Naphtol: OH ,

bildet sich beim Schmelzen von β-Naphtalinsulfosäure mit Aetzkali oder Aetznatron und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtylamin.

Darstellung. Man schmilzt in einem eisernen, mit Rührer versehenen Kessel, welcher in einem Luftbade erhitzt wird, 1 Thl. β-naphtalinsulfosaures Natrium mit 2 Thln. Aetznatron und einer zur Auflösung gerade hinreichenden Menge Wasser. Die Temperatur wird allmählich bis auf 300° gesteigert. Der Process wird durch von Zeit zu Zeit gezogene Proben controlirt. Nach Beendigung der Reaction löst man die Schmelze in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure und reinigt das abgeschiedene und getrocknete β-Naphtol durch Destillation im Vacuum.

Es ist schwer in Wasser (in 1000 Thln. kaltem und 75 Thln. siedendem), leicht in Aether, Alkohol, Oelen, Chloroform und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, stark glänzenden, fast geruchlosen Blättern oder rhombischen Tafeln, die bei 123° schmelzen und bei 285 bis 286° unter geringer Zersetzung destilliren. Bei 4° besitzt es das spec. Gew. 1,217.

Es sublimirt ziemlich leicht und kann auch mit überhitztem Wasserdampf destillirt werden.

Schwefelsäure führt es in Sulfosäuren (s. d.) über.

Wird β-Naphtol mit Ammoniak resp. Salmiak in geschlossenen Gefässen erhitzt, so entsteht β-Naphtylamin. In analoger Weise wirken Anilin und *m*-Phenylendiamin.

Taucht man einen Fichtenspan in eine wässerige Lösung von β-Naphtol und dann in Salzsäure, so tritt im Sonnenlichte sowohl als auch im zerstreuten Tageslichte eine ähnliche Farbenreaction wie bei α-Naphtol ein; nur findet hier die Färbung rascher statt als bei jenem. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Chlorkalk, so wird sie schwach gelb gefärbt und durch einen Ueberschuss von Chlorkalk wieder entfärbt. Fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken aus. Setzt man zu einer wässerigen Lösung Eisenchlorid, so tritt zuerst eine schwach grüne Färbung ein, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die auch nach längerem Stehen ihre Farbe nicht ändern. Beim Erhitzen färben sich die Flocken

braun. In ätherischer Lösung wird das β-Naphtol zu β-Dinaphtol: $\begin{array}{l}C_{10}H_6(OH)\\ |\\ C_{10}H_6(OH)\end{array}$, oxydirt, welches in weissen, glänzenden, bei 218° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ein isomerer Körper entsteht nach Rousseau und Kauffmann neben einer Reihe anderer Producte bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Mit Benzaldehyd und Schwefelsäure liefert β-Naphtol complicirt zusammengesetzte Condensationsproducte.

Salpetrige Säure erzeugt mit β-Naphtol nur ein Nitroso-β-naphtol, während aus dem α-Naphtol zwei isomere Nitroso-α-naphtole entstehen.

Das technische β-Naphtol, welches jetzt in sehr grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet wird, bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Masse von strahligem Bruche. Es muss möglichst farblos sein und annähernd den richtigen Schmelzpunkt (etwa 120°) zeigen. An der Luft darf es sich nicht bräunen. In verdünnter Natronlauge oder Kalilauge muss es sich bis auf einen geringen Rückstand zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit lösen. Gehalt von Wasser wird durch Erhitzen bis zur Destillation festgestellt.

Ausser zu Zwecken der Farbenfabrikation findet das β-Naphtol Verwendung in der Medicin als Antisepticum gegen Hautkrankheiten in Form von Salben oder in alkoholischer Lösung. Gegen eiternde Wunden wird eine verdünnte wässerige Lösung von β-Naphtolnatrium (Mikrocidin), gegen Darmkatarrhe basisches β-Naphtolwismuth: $[(C_{10}H_7O_3)Bi]_2 + Bi_2O_3$, verwendet. Ferner ist gegen Hautausschläge das Quecksilbersalz: $(C_{10}H_7O)_2Hg$, empfohlen worden.

Zum Ersatz für β-Naphtol ist auch das weniger reizend wirkende β-Naphtolcarbonat: $(C_{10}H_7O)_2CO$, aus β-Naphtol und Phosgen, welches bei 176° schmelzende Blättchen bildet, in Vorschlag gebracht worden.

Als Lactol wird gegen Darmkatarrhe der aus β-Naphtolnatrium, milchsaurem Natrium und Phosphoroxychlorid entstehende β-Naphtolmilchsäureester: $C_{10}H_7O.OC.CH(OH)CH_3$, in den Handel gebracht. Als Antisepticum wird ferner das Dijod-β-naphtol empfohlen, welches ein grünlichgelbes, schwach nach Jod riechendes Pulver bildet.

β-Naphtolmethyläther: [Naphthalinring mit $O.CH_3$ in β-Stellung],

wird durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf eine Auflösung von β-Naphtol in Methylalkohol dargestellt.

Darstellung[1]. Man erhitzt 25 Thle. β-Naphtol, 25 Thle. absoluten Methylalkohol und 10 Thle. Schwefelsäure unter geringem Druck mehrere Stunden auf 125°.

Bildet, aus Aether krystallisirt, bei 72° schmelzende Blättchen. Siedep. 274°. Riecht nach Neroliöl und kommt unter den Namen Nerolin, Jara-Jara etc. für Parfümeriezwecke in den Handel.

β-Naphtoläthyläther[2]: $C_{10}H_7 . O . C_2H_5$,

wird in analoger Weise wie der Methyläther dargestellt und bildet eine krystallinische, verdünnt nach Akazien, concentrirt unangenehm riechende Masse, welche bei 37° schmilzt und bei 274 bis 275° siedet.

Durch Nitriren in Eisessig liefert er den Mononitro-β-naphtoläthyläther, woraus durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure der

Amido-β-naphtoläther: $C_{10}H_6(NH_2) . O . C_2H_5$,

dargestellt wird, welcher zur Farbenfabrikation (als Entwickler) Verwendung findet.

Sulfosäuren.

Benzolmonosulfosäure[3]: $C_6H_5 . SO_3H$,

wird bei hohen Preisen von Carbolsäure behufs Gewinnung von letzterer bisweilen technisch dargestellt. Sonst dient sie als Zwischenproduct zur Darstellung von Benzoldisulfosäuren (für Resorcin).

Darstellung. a) 1 Thl. Benzol wird mit 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure ca. zwei Tage im Autoclaven auf 100° erhitzt.

b) 2 Thle. Benzol werden mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen geschüttelt, bis das Benzol nicht mehr gelöst wird. Man hebt das ungelöste Benzol ab, erwärmt die schwefelsaure Lösung mit Wasser und neutralisirt dieselbe in gewöhnlicher Weise mit Kalk oder Kreide.

---

[1] Vergl. Henriques, Ann. 244, 72. — [2] Vergl. L. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, Heft 20. — [3] Thiophensulfosaures Natrium: $C_4H_3S . SO_3Na$, aus Thiophen und rauchender Schwefelsäure und Ueberführung in das Natriumsalz, weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver, wird bei Prurigo in Salbenform mit Lanolin oder Vaselin empfohlen.

Aus der vom Gyps befreiten Lösung wird das Natronsalz dargestellt, welches zum Verschmelzen von Carbolsäure dient.

m-Benzoldisulfosäure: $C_6H_4(SO_3H)_2$ (1, 3), und

p-Benzoldisulfosäure: $C_6H_4(SO_3H)_2$ (1, 4).

Wird Benzol oder Benzolsulfosäure mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht ein Gemenge von *m*-Benzoldisulfosäure und *p*-Benzoldisulfosäure, von welchen die erstere wesentlich bei kürzerer Dauer der Einwirkung und niedrigerer Temperatur, die letztere bei längerer Dauer und höherer Temperatur gebildet wird.

Darstellung[1]). 50 g Benzol werden unter 40° mit 200 g rauchender Schwefelsäure geschüttelt und sodann allmählich bis auf 100° erwärmt, bis das Benzol verschwunden ist. Darauf erhitzt man noch eine bis zwei Stunden bis auf 275°, lässt erkalten, giesst das Reactionsproduct in ein Liter Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch aus 96 g Aetzkalk. Nach dem Abfiltriren vom Gyps wird das gelöste Kalksalz mit 91 g Pottasche (resp. der entsprechenden Menge Soda) in das Kalisalz (resp. in das Natronsalz) umgewandelt und die Lösung des letzteren nach dem Abfiltriren von dem kohlensauren Kalk abgedampft. Dampft man die Lösung des Kalisalzes auf ein spec. Gew. von 1,275 ein und lässt erkalten, so krystallisirt das Kalisalz der *m*-Benzoldisulfosäure aus, während das Kalisalz der *p*-Benzoldisulfosäure in Lösung bleibt.

Eigenschaften. Die Kalisalze der beiden Benzoldisulfosäuren (*m*- und *p*-) krystallisiren mit 1 Mol. Krystallwasser. Von dem Salz der *m*-Benzoldisulfosäure lösen sich 66,6 Thle. in 100 Thln. Wasser bei 100°, während von der *p*-Benzoldisulfosäure unter derselben Bedingung 100 Thle. in Lösung gehen. — Das Natronsalz der *m*-Benzoldisulfosäure krystallisirt mit 4 Mol. H_2O.

Beim Schmelzen mit Aetznatron oder Aetzkali gehen beide Benzoldisulfosäuren zunächst in *m*-Phenolsulfosäure und bei weiterem Verschmelzen in Resorcin über.

Toluolsulfosäuren.

Technisch wichtig ist vor Allem die *o*-Toluolmonosulfosäure und zwar für die Fabrikation von Saccharin. Die *p*-Toluolmonosulfo-

[1]) Monit. 1878, p. 1169; vergl. Dingl. pol. J. 263, 155.

säure wird zur Herstellung von *p*-Kresol dargestellt. *m*-Toluolsulfosäure findet technisch keine Verwendung.

Die drei isomeren Toluolsulfosäuren entstehen gleichzeitig (hauptsächlich die *o*- und *p*-Verbindung) beim Auflösen von Toluol in möglichst wenig rauchender Schwefelsäure. Die *o*- und *p*-Säure können nach D. R.-P. Nr. 57391 durch Schwefelsäure von 66 Proc. H_2SO_4, worin die *p*-Säure unlöslich ist, getrennt werden. Die Trennung der beiden Säuren kann auch durch die verschiedene Löslichkeit besitzenden Kalisalze oder durch die daraus mit Phosphorchlorid herstellbaren Sulfochloride geschehen, von denen das *o*-Toluolsulfochlorid flüssig, das *p*-Toluolsulfochlorid fest ist und bei 69° schmilzt. Letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Toluol.

o-Toluolsulfosäure wird erhalten, wenn man nach D. R.-P. Nr. 68708 die Diazoverbindung aus *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure in die Hydrazinsulfosäureverbindung überführt und letztere mit Alkalien zersetzt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [2]\,SO_3Na\\ [4]\,NH{-}NH.SO_3Na\end{cases} + NaOH = N_2 + H_2O + Na_2SO_3 + C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [2]\,SO_3Na.\\ [4]\,H\end{cases}$$

o-Toluolsulfosäure: (Benzolring mit CH_3 und benachbartem SO_3H).

Darstellung. a) Trennung von der *p*-Toluolsulfosäure nach dem D. R.-P. Nr. 35211.

Toluol wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure unter andauerndem Rühren bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, so lange behandelt, bis das Toluol verschwunden ist. Man lässt das Gemisch in kaltes Wasser fliessen, stumpft mit Kreide ab, filtrirt vom Gyps ab und führt das Kalksalz mit Soda in das Natronsalz über. Das letztere wird zur Trockne gedampft: es enthält 40 bis 50 Proc. *o*-Toluolsulfosäure; der Rest besteht wesentlich aus dem Salz der *p*-Säure. Das Gemisch der beiden Natronsalze wird mit Phosphortrichlorid gemengt und unter beständigem Umrühren mit Chlor bei einer Temperatur behandelt, welche hart unterhalb des Siedepunktes des Phosphoroxychlorids liegt. Letzteres wird nach Beendigung der Reaction abdestillirt. Der Rückstand wird hierauf abgekühlt und in einer Centrifuge ausgeschleudert. Dabei bleibt das feste *p*-Toluolsulfochlorid (Schmelzp. 69°) zurück, während das flüssige *o*-Toluolsulfochlorid[1]) abläuft. Letzteres wird

---

[1]) Die Darstellung der Toluolsulfochloride geschieht nach D. R.-P. Nr. 98030 (Société des usines du Rhône anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier) einfacher durch Einwirkung von 4 Thln. Schwefelsäurechlor.

mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak in das bei 153° schmelzende *o*-Toluolsulfamid[1]) umgewandelt. Die Ausbeute ist quantitativ. Von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak wird es durch Waschen mit Wasser getrennt.

Letzteres liefert durch Oxydation Saccharin. Zur Herstellung des letzten Productes kann auch noch *p*-toluolsulfosäurehaltige Toluolsulfosäure verwendet werden, da das aus letzterem nebenbei gewonnene, bei 136° schmelzende *p*-Toluolsulfamid bei der Oxydation in die vom Saccharin trennbare *p*-Sulfamidbenzoësäure übergeht.

b) Darstellung nach dem D. R.-P. Nr. 68708.

280 Thle. *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure (durch Sulfuriren von *p*-Nitrotoluol und Reduction der erhaltenen *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure dargestellt) werden mit einer abgekühlten Mischung von 233 Thln. Schwefelsäure und 1500 Thln. Wasser übergossen und bei einer Temperatur von 7 bis 10° mit einer Lösung von 106,5 Thln. Natriumnitrit in 1000 Thln. Wasser diazotirt.

Diese Mischung wird hierauf unter 5° abgekühlt und in 3000 Thle. einer ebenfalls auf diese Temperatur abgekühlten Calciumbisulfitlösung von 4 bis 4,5 Proc. CaO-Gehalt eingetragen.

Nach mehrstündigem Stehen wird die mit Eis gekühlte Lösung durch Eintragen von 40 Thln. Zinkstaub in kleinen Portionen reducirt und nach vollständiger Entfärbung gekalkt, der Niederschlag abgepresst und wiederholt ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt, mit 430 Thln. festem Barythydrat versetzt und so lange gekocht, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Natronlauge keine Gasentwickelung mehr giebt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird das überschüssige Barythydrat durch Zusatz von Ammoncarbonat oder durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Alsdann filtrirt man den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat zu einem Krystallbrei und lässt erkalten. Das krystallinisch ausgeschiedene *o*-toluolsulfosaure Natron wird abgepresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. In dem vorliegenden Beispiel kann das Calciumbisulfit durch die Bisulfite des Kaliums oder Natriums ersetzt werden und das Barythydrat durch Kali- oder Natronlauge. Im letzteren Falle verläuft die Reaction bedeutend schneller; man erhält hierbei nach dem Neutralisiren und Eindampfen der Reactionsflüssigkeit das *o*-toluolsulfosaure Natron, jedoch stets vermischt mit den Mineralsalzen des Kaliums und Natriums, von denen das reine *o*-toluolsulfosaure Salz nur durch Ausziehen mit starkem Alkohol und wiederholtes Auskrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann.

c) Trennung der *o*- von der *p*-Toluolsulfosäure nach dem D. R.-P. Nr. 57391.

I. Man digerirt 1 Thl. des Gemenges der Natronsalze der Toluolsulfosäuren mit 4 Thln. 66-proc. Schwefelsäure in der Kälte oder bei gelinder Wärme. Nach etwa vier Stunden ist die *o*-Toluolsulfosäure in Lösung gegangen. Man filtrirt durch ein Saugfilter oder centrifugirt. Die *p*-Toluolsulfosäure bleibt zurück. Die in der Schwefelsäure gelöste *o*-Toluolsulfosäure wird durch Behandeln mit Kalk oder Kalksalz in bekannter Weise gewonnen.

---

hydrin auf 1 Thl. Toluol unter 5°. Die Sulfochloride entstehen in theoretischer Ausbeute (darunter 60 Proc. des *o*-Chlorids). — [1]) Gemische von *o*- und *p*-Toluolsulfamiden lassen sich nach D. R.-P. Nr. 77435 (Dr. Fr. v. Heyden Nachf.) durch partielle Krystallisation der Alkali-, vorzugsweise der Natronsalze trennen. Die Orthosalze sind schwerer löslich als die Parasalze.

II. 110 Thle. Toluol werden mit 600 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sulfurirt. Nachdem alles Toluol gelost ist, setzt man unter Kühlung von aussen 250 Thle. Eis oder Wasser hinzu und rührt, bis die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt ist. Hierauf filtrirt man durch ein Saugfilter oder centrifugirt. Die *p*-Toluolsulfosäure bleibt in Krystallen zurück. Die beiden Sulfosäuren werden in bekannter Weise durch Behandeln mit Kalk bezw. Soda in die Salze übergeführt.

m-**Nitrobenzolsulfosäure:** $C_6H_4(SO_3H)(NO_2)$ [Strukturformel: Benzolring mit SO_3H und NO_2 in Metastellung].

Die drei Modificationen der Nitrobenzolsulfosäure bilden sich gleichzeitig, sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure als auch bei dem Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure, wobei als Hauptproduct (90 Proc. und darüber) Metanitrobenzolsulfosäure entsteht. Letztere wird zum Zweck der Darstellung von *m*-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) im Grossen fabricirt.

Darstellung und Trennung. Man trägt 1 Thl. Nitrobenzol in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt endlich auf ca. 80°, bis die erhaltene Lösung beim Vermischen mit Wasser klar bleibt. Für die Ueberführung in die rohe Metanilsäure kann das so erhaltene Product direct verwendet werden. Soll die *m*-Nitrobenzolsulfosäure, resp. ein Salz derselben isolirt werden, so wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen und mit Kalkmilch neutralisirt. Man filtrirt von dem Gyps ab und dampft das Kalksalz bis zur Krystallisation ein. Hierbei scheidet sich zuerst — neben Gyps — das Kalksalz der *m*-Nitrobenzolsulfosäure ab, während die Mutterlauge die Salze der isomeren Säuren enthalten. Das Salz der *m*-Säure kann auch einfacher durch Aussalzen isolirt werden. Das Kalksalz der *m*-Nitrobenzolsulfosäure krystallisirt mit 2 Mol. H_2O.

p-**Nitrotoluolsulfosäure:** $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)(NO_2)$ [Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, SO_3H in Orthostellung dazu, NO_2 unten in Parastellung zu CH_3],

ist das Ausgangsmaterial für Diamidostilbendisulfosäure und einige gelbe und braune Farbstoffe (Curcumin, Directgelb, Micadobraun etc.).

Darstellung. 1 Thl. *p*-Nitrotoluol wird in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. SO_3 eingetragen und bei 25 bis 30° stehen gelassen, bis eine Probe sich vollständig in Wasser löst. Man giesst das Product sodann in 15 Thle. gesättigte Kochsalzlösung, wobei das Natronsalz der *p*-Nitrotoluolsulfosäure sich fast vollständig abscheidet. Es wird nach dem Erkalten filtrirt, mit gesättigter Kochsalzlosung angerührt und nochmals filtrirt. Das Kalisalz, mit Chlorkalium erhalten, bildet schöne Nadeln.

NH_2

m-Amidobenzolsulfosäure, Metanilsäure: [Benzolring] .

SO_3H

Darstellung. Man geht von dem Rohproduct aus, welches durch directes Sulfuriren von *m*-Nitrobenzol entsteht und reducirt dasselbe nach Verdünnen mit Wasser mit Eisen (auf 50 kg Nitrobenzol, 500 Liter Wasser und 75 kg Eisenfeilspäne). Nach der Reduction wird das Eisen und die Schwefelsäure mit Kalk entfernt.

Lange, feine, concentrisch gruppirte, wasserfreie Nadeln, oder wasserhelle, klinorhombische Prismen, welche 1½ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht *m*-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\, SO_3 \\ [3]\, N{=}N \end{cases}\!\!>$.

$N(CH_3)_2$

Dimethylanilin-*m*-sulfosäure: [Benzolring] ,

SO_3H

entsteht nach D. R.-P. Nr. 48151 bei der Sulfuration von Dimethylanilin bei gelinder Temperatur mit rauchender Schwefelsäure, während mit gewöhnlicher Schwefelsäure und höherer Temperatur die technisch werthlose Dimethylanilin-*p*-sulfosäure gebildet wird.

Darstellung. 10 kg Dimethylanilin werden in 65 kg rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. SO_3 eingetragen und so lange auf 55 bis 60° erwärmt, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflöst, hierauf wird das Reactionsproduct in Wasser eingetragen, gekalkt und das Kalksalz in das Natronsalz übergeführt.

Das Natronsalz der Dimethylanilin-*m*-sulfosäure ist im Gegensatz zu dem der isomeren Parasäure in Alkohol leicht löslich. Mit *p*-Diazonitrobenzolchlorid liefert sie einen rothen Azokörper, während die *p*-Säure damit unverändert bleibt.

NH_2

p-Amidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure: [Benzolring] .

SO_3H

Darstellung. a) Nach dem sog. Backverfahren. 50 kg Anilin werden in 57,5 kg Schwefelsäure von 66° B., welche sich in einer eisernen Pfanne befindet, eingerührt. Man erhitzt sodann im Luftbade, bis man in vier Stunden auf 205° kommt und hält sechs Stunden bei dieser Temperatur.

b) Mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure. 1 Thl. Anilin und 2 Thle. englische Schwefelsäure werden bis auf ca. 180 bis 190° erhitzt, bis kein Anilin mehr vorhanden ist.

Das nach a) oder b) erhaltene Product wird in Wasser eingetragen, mit Kalkmilch behandelt, das Kalksalz in das Natronsalz umgesetzt und dieses zur Krystallisation eingedampft. Aus der Mutterlauge wird die noch vorhandene Sulfanilsäure mit Salzsäure abgeschieden.

Die Sulfanilsäure ist schwer in kaltem Wasser (in 128 Thln. bei 0°, in 112 Thln. bei 15°), leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das schon an trockener Luft entweicht, wobei die Krystalle verwittern. Von Alkohol und Aether wird sie nicht aufgenommen. Sie kann auf 220° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Rauchende Schwefelsäure führt die Sulfanilsäure in Amidobenzoldisulfosäure über. Salpetrige Säure liefert *p*-Diazobenzolsulfosäure: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l|l} 1 & SO_3 \\ 4 & N{-}N \end{array} \right\rangle$ (farblose, in trockenem Zustande explosive Nadeln), welche in grossen Mengen zur Darstellung von Azofarbstoffen und Tartrazin verwendet wird. Die Sulfanilsäure wird als Mittel gegen Katarrhe empfohlen.

Salze. Die Sulfanilsäure bildet mit Basen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abscheidung von Sulfanilsäure zerlegt werden.

Das Barytsalz bildet mit $3^1/_2$ Mol. H_2O rechtwinkelige, in Wasser leicht lösliche Prismen; das Natronsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O aus Wasser in grossen, achteckigen Tafeln, aus Alkohol in Nadeln oder Prismen.

Acetanilidsulfosäure: $C_6H_4 \begin{cases} NH.CO.CH_3 \\ SO_3H \end{cases}$ (Benzolring, $NH.CO.CH_3$ oben, SO_3H unten).

Das Natriumsalz dieser Säure, welches unter dem Namen Cosaprin in den Handel kommt, wird nach dem D. R.-P. Nr. 92796 von F. Hoffmann — La Roche u. Co. durch sechs- bis achtstündiges Kochen von gleichen Theilen sulfanilsaurem Natrium und Eisessig dargestellt. Es entsteht auch nach dem D. R.-P. Nr. 101777 derselben Firma durch Erhitzen von *p*-Bromacetanilid mit einer wässerigen Auflösung von neutralem Natriumsulfit im Autoclaven.

Kleinkrystallinische, leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether lösliche Masse. Der Körper soll als Antipyreticum Verwendung finden, wobei er dem Antifebrin gegenüber den Vorzug der Wasserlöslichkeit und Ungiftigkeit hat.

Eine damit isomere Substanz: $C_6H_4 \cdot NH.CO.CH_2.SO_3Na$,

welche zu demselben Zweck Verwendung finden soll, entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 79174 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. durch Erhitzen von ω-Chloracetanilid:

$$C_6H_5.NH.CO.CH_2.Cl,$$

mit einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit. Das dabei erhaltene Salz schmilzt bei 284°.

m-Amidobenzol-*p*-disulfosäure: $C_6H_3(SO_3H)(NH_2)(SO_3H)$,

entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 77192 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wenn man die aus *o*-Chlornitrobenzol dargestellte *m*-Nitrobenzol-*p*-chlorsulfosäure mit einer wässerigen Lösung von Natriumsulfit kocht, und darauf die dabei gebildete Nitrobenzoldisulfosäure mit Eisen und Essigsäure reducirt.

Sulfosäuren des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins.

Durch Sulfurirung des Methylbenzylanilins und Aethylbenzylanilins mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entstehen Monosulfosäuren, deren Sulfogruppe sich im Benzylreste befindet. Beim Sulfuriren in der Wärme werden Disulfosäuren gebildet [1], bei welchen die zweite Sulfogruppe in dem Phenylreste in Metastellung zum Stickstoffatom tritt.

Aethylbenzylanilinmonosulfosäure: $C_6H_5-N(C_2H_5)-CH_2-C_6H_4-SO_3H$.

Darstellung. 2 Thle. Aethylbenzylanilin werden in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure unter 50° eingetragen und dann so lange auf 80° erhitzt, bis alles Aethylbenzylanilin in die Sulfosäure übergegangen ist, und eine Probe sich in alkalischem Wasser auflöst. Wird das Reactionsproduct in wenig Wasser (ca. 3 Thle.) gegossen, resp. partiell mit Lauge gesättigt (Fr. P. Nr. 198415), so scheidet sich die freie Säure bei längerem Stehen ab.

Die Säure, welche ebenso wie ihr Barytsalz krystallisirt erhalten werden kann, dient zur Darstellung von grünen, blauen und violetten Farbstoffen.

---

[1] D. R.-P. Nr. 69777 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.

Diphenylaminsulfosäuren.

Wird Diphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure von 66° B. oder besser mit einem Gemenge von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 150 bis 170° erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Diphenylaminmonosulfosäure: $C_6H_5NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, und Diphenylamindisulfosäure: $C_{12}H_8(NH)(SO_3H)_2$. Die beiden Säuren lassen sich mit Hülfe ihrer Barytsalze trennen.

Von diesen ist das Salz der Disulfosäure sehr leicht in Wasser löslich. Der diphenylaminmonosulfosaure Baryt ist weit schwerer in Wasser löslich und bildet silberglänzende Blättchen. Das Bleisalz der Monosulfosäure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Kalisalz bildet weisse, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Die Sulfosäuren des Diphenylamins erleiden durch Oxydationsmittel charakteristische Färbungen. Kaliumchlorat erzeugt auch in starker Verdünnung eine intensiv violette Färbung. Wird eine schwach salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt, so entsteht eine lebhaft grüne Flüssigkeit, die allmählich grüne Flocken ausscheidet und schliesslich eine gelbe Farbe annimmt.

m-Phenylendiamindisulfosäure: $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2$ (Benzolring: NH_2 oben, HO_3S links oben, NH_2 rechts unten, SO_3H unten),

wird nach dem D. R.-P. Nr. 78834 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Sulfuration von *m*-Phenylendiamin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, wobei die Temperatur der Sulfurirung sich nach der Stärke der Schwefelsäure richtet. Sie dient zur Darstellung von Azofarbstoffen (Pyraminorange).

Darstellung. 1 Thl. salzsaures Metaphenylendiamin wird in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure, 40 Proc. freies Anhydrid enthaltend, unter Kühlung eingetragen; man erhitzt hierauf die Lösung zunächst einige Stunden auf 100° C., steigert dann die Temperatur auf 120° C. und erhält hierbei sechs bis zehn Stunden bezw. so lange, bis eine Probe, in der oben angegebenen Weise geprüft, die Beendigung der Sulfurirung anzeigt. Die Masse wird nun in Eiswasser eingetragen und die Schwefelsäure auf bekannte Weise mittelst Kalkmilch entfernt. Die aus der Lösung des Kalksalzes durch Umsetzen mit kohlensaurem Natron hergestellte Natronsalzlösung kann direct zur Farbstoffdarstellung verwendet werden. Die freie Disulfosäure lässt sich aus der durch Eindampfen stark concentrirten Lösung ihres Alkali- oder Kalksalzes durch Zusatz überschüssiger Salzsäure. Filtriren und Trocknen des gebildeten Niederschlages gewinnen.

Die neue Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und stellt, aus Wasser krystallisirt, ein fast farbloses, fein krystallinisches, krystallfreies Pulver dar. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich leicht in krystallisirter Form gewinnen; das in grossen Krystallaggregaten krystallisirende Calciumsalz verwittert an der Luft, und es hinterbleibt ein luftbeständiges Salz von der Zusammensetzung $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Ca + H_2O$.

p-Diamidodiphenylaminsulfosäure: (Strukturformel: zwei Benzolringe über NH verbunden, mit SO_3H und zwei NH_2-Gruppen: H_2N … NH_2),

wird nach dem D. R.-P. Nr. 86250 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. erhalten, wenn man die aus *o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *p*-Phenylendiamin dargestellte Nitroamidodiphenylaminsulfosäure mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die aus der mit Zink von Zinn befreiten Lösung mit essigsaurem Natron abgeschiedene Säure bildet weisse Flocken, welche bald krystallinisch werden. Zur Reinigung kann sie aus Wasser umkrystallisirt werden.

o-Toluidinsulfosäure: (Strukturformel: Benzolring mit CH_3, NH_2 und HO_3S),

entsteht analog der Sulfanilsäure durch Erhitzen von 1 Thl. *o*-Toluidin mit 1 Thl. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 180° oder durch Erhitzen von schwefelsaurem Toluidin auf ca. 200°.

Sie bildet feine, farblose Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser weit leichter löslich sind. Ihre Salze krystallisiren meistens gut.

Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in glänzenden Tafeln.

p-Toluidinsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *p*-Toluidin entsteht ein Gemenge von *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure und *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure. Letztere entsteht besonders beim Erhitzen von 1 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. gewöhnlicher Schwefelsäure, resp. von saurem schwefelsaurem *p*-Toluidin auf ca. 230°.

Xylidinsulfosäuren[1]).

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Sulfosäuren der Xylidine ist bisher nur die aus dem α-Amido-*m*-xylol näher bekannt geworden. Dieselbe wurde durch Sulfuration des reinen α-Amido-*m*-xylols und des rohen Xylidins und durch Reduction der Nitro-*m*-xylolsulfosäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Darstellung. a) Käufliches Xylidin wird allmählich in das 1½fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure eingegossen, die heiss gewordene Flüssigkeit noch zwei Stunden auf 140 bis 150° erhalten und nach dem Abkühlen mit so viel Eiswasser und Schnee versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. Die ausgepresste Amidoxylolsulfosäure wird mit der nöthigen Menge kohlensauren Baryts zusammengeknetet, durch heisses Wasser in Lösung gebracht und das erhaltene Barytsalz durch schwefelsaures Kalium zersetzt. Das ausgezeichnet schön krystallisirende Kaliumsalz kann durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

b) 121 kg käufliches Xylidin werden durch 400 kg rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 80 bis 100° in Monosulfosäuren übergeführt. Sobald dieses geschehen ist, giesst man die Masse in Wasser. Dabei scheidet sich die Sulfosäure des Metaxylidins ab, wird filtrirt und ausgewaschen. Die Waschwässer werden mit Kalk behandelt, das erhaltene Kalksalz mit Soda umgesetzt und das Natronsalz eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der Sulfosäure des *p*-Xylidins aus [Witt[2])].

Diamidostilbendisulfosäure:

```
                 NH2   NH2
                 / \   / \
                |   | |   |
           HO3S  \ /   \ / SO3H.
                  |     |
                  CH===CH
```

wurde zuerst von F. Bender dargestellt.

Darstellung. 36 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 100 g kochendem Wasser aufgelöst und 70 ccm Natronlauge von 33 Proc. nach und nach zugesetzt. Ehe alle Natronlauge zugegeben ist, tritt auf einmal eine heftige Reaction ein, welche aber gemildert wird, sobald man den Rest der Natronlauge zugiebt. Man erwärmt dann noch ca. eine halbe Stunde, setzt 360 g Wasser zu und trägt allmählich 50 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich beim Kochen, wird aber an der Luft schnell wieder roth. Es muss dann so lange gekocht werden, bis die entfärbte Flüssigkeit sich nicht mehr röthet. Dieses dauert mehrere Stunden, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wird. Man filtrirt hierauf in Salzsäure, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Ausbeute 13 g Amidosäure.

Die Säure bildet in rohem Zustande ein in Wasser fast unlösliches, schwach gelbliches Pulver. Sie dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

---

[1]) Ber. (1883) **16**, 193; (1885) **18**, 2188, 2664; (1886) **19**, 137. — [2]) D. R.-P. Nr. 34 854.

Benzidinsulfondisulfosäure[1]: $C_{12}H_4\begin{cases}(NH_2)_2\\(SO_3H)_2.\\=SO_2\end{cases}$

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzidin entstehen je nach den Mengenverhältnissen, Zeitdauer und Temperatur Benzidinmono- und -polysulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure liefert unter 100° Benzidinsulfon: $C_{12}H_6\begin{cases}(NH_2)_2\\=SO_2\end{cases}$, über 100° Mono- und Polysulfosäuren des Benzidinsulfons. Von diesen besitzt nur die Benzidinsulfondisulfosäure technische Wichtigkeit.

Darstellung. Das durch Sulfurirung von Benzidinsulfat mit rauchender Schwefelsäure über 100° erhaltene Reactionsproduct wird auf Eis gegossen. Nach einigem Stehen wird vom Benzidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure abfiltrirt, während Tri- und Tetrasulfosäuren in die wasserige Lösung gehen. Man löst den auf dem Filter bleibenden Rückstand in Natronlauge, um das Benzidinsulfon zu entfernen und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, wobei die Monosulfosäure des Benzidinsulfons sich abscheidet. Aus dem Filtrat von derselben wird die Benzidinsulfondisulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden.

Die Säure ist ziemlich leicht in heissem, säurefreiem Wasser löslich, woraus sie beim Erkalten als gelbe Gallerte sich abscheidet. Beim Eindampfen ihrer Lösungen krystallisirt sie mit $1^1/_2 H_2O$ in kleinen, hellgelben Nadeln. In Alkohol ist sie schwer löslich, und nahezu unlöslich in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Das Natronsalz ist sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in gelben Nadeln — das Kalksalz ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt mit $7H_2O$ in gelben Nadeln. — Das mit $4^1/_2 H_2O$ in Nadeln krystallisirende Barytsalz ist auch in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich.

Sulfosäuren des Naphtalins[2]).

Vorbemerkung: Der Uebersichtlichkeit wegen ist die Sulfogruppe: SO_3H einfach durch S ausgedrückt.

Naphtalinmonosulfosäuren.

Werden gleiche Mengen Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure von 66° B. erhitzt, so entsteht ein Gemisch der beiden Mono-

---

[1]) Griess, Ber. (1881) **14**, 300; Griess u. Duisberg, Ber. (1889) **22**, 2459; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., D. R.-P. Nr. 27954, 33088, 38664, 44779; vergl. D. R.-P Nr. 44784 (Tolidinsulfon und dessen Sulfosauren). — [2]) Vergl. F. Reverdin u. H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate; Basel, Genf, Lyon 1894; E. Tauber u. R. Normann, Derivate des Naphtalins, Berlin 1896; K. Heumann, Die Anilinfarben II (bearb. von P. Friedlander), Braunschweig 1898.

sulfosäuren [1]) des Naphtalins. Es hängt von der angewendeten Temperatur ab, ob mehr von der einen oder der anderen Modification gebildet wird. Bei 100° entstehen 80 Proc. α-Naphtalinsulfosäure und 20 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, bei 160 bis 170° werden 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure und 25 Proc. α-Naphtalinsulfosäure hervorgebracht. Letztere geht, wie erwiesen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur in die β-Modification über. Dieser Vorgang ist so zu denken, dass die α-Naphtalinsulfosäure unter Wasseraufnahme in Naphtalin und Schwefelsäure zerfällt, und dass dann beim Zusammentritt der beiden Componenten unter dem Einflusse der höheren Temperatur β-Säure entsteht; bei Temperaturen unter 80° entsteht, wenn man circa 2 Thle. gewöhnlicher Schwefelsäure, event. etwas rauchende Säure, auf 1 Thl. Naphtalin anwendet, fast nur α-Naphtalinsulfosäure. Erhitzt man jedoch Naphtalin mit der gleichen Menge Schwefelsäure genügend lange (ca. acht bis zehn Stunden) auf 180°, so bildet sich fast nur β-Säure. In beiden Fällen bleibt etwas Naphtalin unverändert. Im Gemisch können die beiden isomeren Naphtalinmonosulfosäuren leicht von einander getrennt werden, indem man sie in die Kalk-, Baryt- oder Bleisalze verwandelt und diese, welche sich durch ihre Löslichkeit in Wasser unterscheiden, von einander trennt. Die Salze der β-Säure sind schwerer in Wasser und Alkohol löslich, als die entsprechenden α-Verbindungen.

Es löst sich bei 10 bis 11° 1 Thl.	der α-Naphtalinsulfosäure		der β-Naphtalinsulfosäure	
	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)	in Theilen Wasser	in Theilen Alkohol (85 Proc.)
Kaliumsalz	13	108	15	115
Calciumsalz	16,5	19,5	76	437
Baryumsalz [2])	87	350	290	1950
Bleisalz	27	11	115	305

Zur Trennung bedient man sich in der Technik der Kalksalze; im Laboratorium arbeitet man besser mit den Bleisalzen und mit Alkohol.

Beim Schmelzen der Natronsalze der beiden Sulfosäuren mit Aetznatron entstehen die entsprechenden Naphtole: $C_{10}H_7 . OH$.

[1]) Faraday, Philos. Transact. (1826) 2, 140; Pogg. Ann. 7, 104; Berzelius, Ann. (1838) 28, 9; Merz, Zeitschr. f. Chem. (1868), N. F., 4, 393; Merz u. Weith, Ber. (1870) 3, 195; Merz u. Mühlhäuser, Ber. (1870) 3, 710. — [2]) Eignet sich zur Analyse des Säuregemisches.

Von diesen wird β-Naphtol in grösserer Menge als das α-Naphtol benutzt und daher auch vorzugsweise die β-Naphtalinmonosulfosäure dargestellt.

Bei der Sulfurirung der beiden Naphtalinmonosulfosäuren entstehen je nach der Concentration der Schwefelsäure und Temperatur verschiedene Naphtalindi-, tri- und tetrasulfosäuren (s. u.); Salpetersäure wandelt sie in Nitronaphtalinmonosulfosäuren um.

α-Naphtalinsulfosäure: [Formelbild: Naphtalinring mit S in α-Stellung].

Darstellung[1]. In einem eisernen Kessel mit Rührwerk, Wassermantel und unterem Ablasshahn werden 150 bis 200 kg 66 grädiger Schwefelsäure auf ca. 40° C. erwärmt, darauf 100 kg fein gemahlenes, durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite geworfenes Naphtalin zugesetzt und beides so lange durchgerührt, bis sich alles an der Oberfläche schwimmende Naphtalin gelöst hat, was meist nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall sein wird. Der untere Ablasshahn dient zum zeitweisen oder schliesslichen Ablassen der sich abscheidenden Schwefelsäure, eventuell auch der noch flüssigen Rohsulfosäure. Eine Berührung der flüssigen Reactionsmasse mit erstarrter, etwa noch am Apparate von vorhergehenden Operationen haftender Sulfosäure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Ganze leicht erstarrt und die weitere Einwirkung verhindert wird. Findet aus irgend welcher Ursache trotzdem einmal ein vorzeitiges Erstarren statt, so trennt man durch Auflösen in kaltem Wasser die bereits entstandene Sulfosäure von dem noch unangegriffenen Naphtalin, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft in dem ursprünglichen, direct wieder verwendbaren Zustande zurück erhält.

Man kann auch den Process dadurch abkürzen und zu einem continuirlichen machen, dass man das Naphtalin z. B. mit 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. in den Kessel bringt, eine bestimmte Stundenzahl rührt, dann absetzen lässt, erst die abgeschiedene Schwefelsäure, dann die gebildete Rohsulfosäure unten abzieht und das in dünner Schicht obenauf schwimmende, noch unzersetzte Naphtalin für die folgende Operation im Kessel lässt. Man kann in dem Verfahren schwächere Schwefelsäure oder 100 procentige anwenden, oder mit 66 grädiger beginnen und diese während der Operation durch rauchende verstärken. Bei Anwendung von rauchender Säure allein bringt man zuerst das Naphtalin in den Kessel und setzt die Säure allmählich unter Abkühlung hinzu. Ein Ueberschuss von Schwefelsäuremonohydrat beeinträchtigt das Resultat nicht. Alle diese Modificationen haben nur Einfluss auf die mehr oder weniger schnelle Einwirkung, bezw. auf die Ausbeute bei gleicher Einwirkungsdauer.

Die freie Säure bildet eine krystallinische, bei 85 bis 90° schmelzende Masse, welche leicht löslich in Wasser oder Alkohol,

---

[1]) Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer, D. R.-P. Nr. 50411.

schwer löslich in Aether und verdünnter Mineralsäure ist. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° oder beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam geht sie in Naphtalin und Schwefelsäure über. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bei höherer Temperatur β-Naphtalinsulfosäure. Rauchende Schwefelsäure führt sie bei niedriger Temperatur in 1,5-Naphtalindisulfosäure, gewöhnliche Schwefelsäure bei ca. 110° in 1,6-Naphtalindisulfosäure über. Schmelzendes Kali oder Natron erzeugt α-Naphtol.

Die Salze der α-Naphtalinsulfosäure krystallisiren in Blättern. Die Löslichkeitsverhältnisse der bekannteren Verbindungen sind oben angegeben. Das **Kalisalz** enthält im krystallisirten Zustande ½ Mol. H_2O, das **Kalksalz** 2 Mol. H_2O, das **Barytsalz** 1 Mol. H_2O und das **Bleisalz** 3 Mol. H_2O.

β-Naphtalinsulfosäure: [Naphtalinring mit S in β-Stellung].

Darstellung. 100 kg Naphtalin werden in 100 kg kalte oder etwas vorgewärmte Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und allmählich während drei Stunden bis auf 160° erhitzt, bei welcher Temperatur man die „Schmelze" weitere drei Stunden hält. Man erhitzt dann während einer Stunde auf 170°, hält dabei eine Stunde und geht dann während einer Stunde auf 180°, wobei Wasser und einige Kilo (3 bis 4) Naphtalin abdestilliren. Das so erhaltene Product enthält ca. 75 Proc. β-Naphtalinsulfosäure, 1 Proc. Naphtalin, 1 Proc. Naphtalinsulfon, 8 Proc. Schwefelsäure und 15 Proc. Wasser. Es kann direct durch Eintragen in Kochsalzlösung in β-naphtalinsulfosaures Natron übergeführt werden, welches sich von den Salzen der α-Säure und der Disulfosäure abfiltriren lässt. Oder man trägt das Reactionsproduct in Wasser ein, filtrirt event. von unverändertem Naphtalin und Sulfonen ab und versetzt die kochende Lösung so lange mit Kalkmilch, als noch Gyps niedergeschlagen wird. Man filtrirt von letzterem ab, kocht den Rückstand nochmals mit Wasser gut aus, setzt mit Soda in das Natriumsalz um und dampft die Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der β-Säure aus und kann direct zum Verschmelzen auf β-Naphtol dienen.

Um ein reineres Product zu erhalten, kann man auch das Kalksalz der β-Naphtalinsulfosäure auskrystallisiren lassen und letzteres sodann in das Natriumsalz umwandeln.

Die Säure bildet blätterige, nicht zerfliessliche Krystalle, welche beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert bleiben. Durch Kaliumpermanganat wird sie in alkalischer Lösung zu Phtalsäure oxydirt. Schwefelsäure führt sie je nach Concentration, Zeit und Temperatur in 1,6-, 2,6- und 2,7-Disulfosäure über.

Durch Schmelzen mit Aetznatron wird β-Naphtol gebildet.

Die Salze[1]), deren Löslichkeitsverhältnisse schon oben an-

---

[1]) Merz, Zeitschr. f. Chem. (1868), N. F., 4, 393.

gegeben wurden, bilden Blättchen. Das Kaliumsalz krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$, das Kalksalz ist wasserfrei.

Naphtalindisulfosäuren: $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

Technisch kommen besonders die folgenden vier Säuren in Betracht:

Dieselben entstehen durch Sulfuration der beiden Naphtalinmonosulfosäuren und zwar in der Weise, dass aus der α-Naphtalinsulfosäure bei niedrigerer Temperatur (mit starker Schwefelsäure resp. Schwefelsäuremonochlorhydrin) die 1,5-Naphtalindisulfosäure, bei höherer 1,6-Naphtalinsulfosäure entsteht; letztere entsteht auch durch Sulfuration von β-Naphtalinsulfosäure bei mässiger Temperatur (ca. 110°). 2,7- und 2,6-Naphtalindisulfosäuren werden durch Sulfuration bei höherer Temperatur (160 bis 180°) dargestellt. Es finden daher analoge Verhältnisse wie bei der Bildung der Naphtalinmonosulfosäuren statt. Auch gehen die beiden Derivate der α-Säure (1,5- und 1,6-Säure) bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure und höherer Temperatur in die β-Säure über (Wasseraufnahme und neue Sulfurirung). Da sich auch die 1,5-Säure unter diesen Umständen in 1,6-Säure und die 2,7-Säure schliesslich in 2,6-Säure umwandelt, so ergeben sich zwischen den Monosulfosäuren und den vier Disulfosäuren unter einander folgende Beziehungen:

Die Wichtigkeit der obigen Naphtalinsulfosäuren beruht auf Ueberführbarkeit einiger derselben durch Schmelzen mit Aetznatron in die entsprechenden Naphtolsulfosäuren, resp. Dioxynaphtaline, Herstellung von Nitronaphtalindisulfosäuren und Naphtalintrisulfosäuren

und daraus erhaltenen Naphtoldisulfosäuren. Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren.

S

1,5-Naphtalindisulfosäure:

S

[Säure von Armstrong[1])], entsteht neben der 1,6-Naphtalindisulfosäure bei der Sulfurirung von Naphtalin oder α-naphtalinsulfosaurem Natron in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin.

Darstellung. a) Aus Naphtalin[2]). 20 kg Naphtalin werden allmählich mit 100 kg rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. Zur Ueberführung der beiden Säuren 1.5 und 1.6 in die entsprechenden Nitronaphtalindisulfosäuren ist dieses Gemenge sofort geeignet.

b) Aus α-Naphtalinmonosulfosäure. Man trägt 1 Thl. α-naphtalinmonosulfosaures Natron in 2 Thle. rauchende Schwefelsäure bei 20° ein und erhitzt eine Stunde auf 60 bis 70°. Hierauf trägt man das Gemenge in 10 Thle. Wasser ein und versetzt mit dem gleichen Volumen heisser Kochsalzlösung. Beim Erkalten scheidet sich das rohe Natronsalz der 1.5-Naphtalindisulfosäure ab. Dasselbe wird abfiltrirt und aus 4 Thln. Wasser umkrystallisirt.

S

1,6-Naphtalindisulfosäure:

S

[Säure von Ewer und Pick[3])], entsteht nach D. R.-P. Nr. 45776 neben der 1,5-Säure bei der Sulfuration von Naphtalin oder α-naphtalinsulfosaurem Natron mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte. Sie wird nach D. R.-P. Nr. 45229 auch bei der Sulfuration von β-Naphtalinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten und entsteht auch, wenn man Naphtalin mit dem fünffachen Gewichte Schwefelsäuremonohydrat auf 90 bis 110°[4]) oder Naphtalin-β-monosulfosäure mit gewöhnlicher Schwefelsäure längere Zeit bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt.

Darstellung. Man sulfurirt β-naphtalinmonosulfosaures Natron mit 2 Thln. rauchender Säure zuerst bei mässiger, dann bei Wasserbadtemperatur, oder erhitzt es mit 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure einige Stunden auf ca. 110°. Man kann auch von der aus Naphtalin und Schwefelsäure

---

[1]) Chem.-Ztg. (1886), S. 786, 1431; (1887), S. 380; Bernthsen u. Semper, Ber. 20, 938. — [2]) D. R.-P. Nr. 45776. — [3]) D. R.-P. Nr. 45229. — [4]) Vergl. Bernthsen, Ber. (1889) 22, 3328.

direct erhaltenen rohen β-Naphtalin-sulfosäure ausgehen und dieselbe mit der doppelten Menge Schwefelsäure von 66° B. 24 Stunden auf ca. 98° erhitzen.

2,6-Naphtalindisulfosäure: S, S (β-Naphtalindisulfosäure),

und

2,7-Naphtalindisulfosäure: S, S (α-Naphtalindisulfosäure).

Erhitzt man 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160° während vier Stunden, so entsteht nach R. Ebert und V. Merz [1]) ein Gemenge von zwei isomeren Naphtalindisulfosäuren (α- und β-Disulfosäure). Eine Monosulfosäure findet sich nicht mehr in dem Reactionsproducte. Wird die Temperatur gesteigert und länger erhitzt — etwa 24 Stunden auf 180° —, so enthält das Product neben Schwefelsäure nur β-Säure, wobei unter jenen Bedingungen die α-Säure — indem wahrscheinlich zuerst Naphtalin-β-monosulfosäure entsteht — in die β-Säure übergeht.

Baum [2]) zog es vor, statt von Naphtalin von der β-Naphtalinmonosulfosäure oder deren Natronsalz auszugehen.

Die Trennung der Säuren geschieht nach Ebert und Merz durch Ueberführung in die Kalksalze. Die α-Säure liefert ein leichter lösliches Salz wie die β-Säure. Das Salz der letzteren wird, einmal durch Abdampfen abgeschieden, kaum von Wasser wieder aufgenommen. Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer [3]) fand, dass β-naphtalindisulfosaurer Kalk in einer gesättigten Kochsalzlösung — namentlich, wenn einmal abgeschieden — in der Kälte und Wärme nahezu unlöslich ist; α-naphtalindisulfosaurer Kalk ist in Kochsalzlösung in der Kälte sehr wenig, in der Wärme ziemlich bedeutend löslich. Hierauf gründen sie eine Methode der Trennung der Säuren von einander und von anderen leichter löslichen Nebenproducten.

Darstellung und Trennung. a) Aus β-naphtalinsulfosauren Salzen (Baum). 230 kg β-naphtalinsulfosaures Natron werden in 500 kg Schwefelsäuremonohydrat oder auch in 600 kg engl. Schwefelsäure (von 66° B.), welche in einem Rührkessel auf 160 bis 170° erhitzt ist, so eingetragen, dass die Temperatur nicht fällt und alsdann die Schmelze sechs bis acht Stunden auf 180° gehalten. Die Schmelze wird nun gekalkt und soweit eingedampft, dass die Lösung ca. 30 Proc. Salz enthält, und erkalten gelassen. Hierbei krystallisirt der allergrösste Theil der $\beta_1\beta_4$-Disulfo-

---

[1]) Ber. (1876) 9, 592; vergl. Berzelius, Ann. (1838) 28, 9; Dusart, Zeitschr. f. Chem. (1867), N. F., 3, 201. — [2]) D. R.-P. Nr. 61730. — [3]) D. R.-P. Nr. 48053.

säure als schwer lösliches Kalksalz aus, und kann man die filtrirte Lösung mit der entsprechenden Menge von Soda oder Sulfat in das Natriumsalz umsetzen und nach Filtration zur Trockne verdampfen. Man erhält so 280 kg Natriumsalz, das wie folgt noch einer Reinigung unterworfen wird. Man digerirt das Salz mit 2 Thln. warmen Wassers und filtrirt nach dem Erkalten auf 20° C. die Lösung ab. In dieser ist nur das reine $\beta_1\beta_4$-Salz enthalten und werden davon 200 kg erhalten, während 80 kg einer Mischung von $\beta_1\beta_3$- und $\beta_1\beta_4$-Salz zurückbleiben, welche man einer nachfolgenden Operation nach dem Kalken zusetzt. An $\beta_1\beta_3$-Kalksalz werden 52 kg erhalten.

b) Aus β-Naphtalinsulfosäure. 250 kg wasserfreie β-Naphtalinsulfosäure werden in einem Rührgefässe bei 160 bis 165° C. geschmolzen und dann 310 kg Kaliumpyrosulfat oder die entsprechende Menge eines anderen Pyrosulfates eingetragen und, sobald das Pyrosulfat gelöst, 120 kg Schwefelsäuremonohydrat oder event. 150 kg engl. Schwefelsäure (66° B.) von 160 bis 170° C. zulaufen gelassen. Hierbei bildet sich fast ausschliesslich die $\beta_1\beta_4$-Disulfosäure und ist daher diese Methode der ersteren noch vorzuziehen. Die Anwendung von Kaliumpyrosulfat gestattet eine schärfere Trennung von der in kleiner Menge entstehenden $\beta_1\beta_3$-Disulfosäure. Die Schmelze wird nun gekalkt und direct das Kaliumsalz der Disulfosäuren erhalten. Diese Lösung scheidet nun nach dem Eindampfen auf das dreifache Gewicht des Salzes alles $\beta_1\beta_3$-Salz vollständig ab (1 Thl. $\beta_1\beta_3$ löst sich in 19 Thln. Wasser, während 1 Thl. $\beta_1\beta_4$ sich in 1.4 löst). Nach dieser Methode werden 386 bis 390 kg $\beta_1\beta_4$- und nur 54 bis 60 kg $\beta_1\beta_3$-Salz erhalten.

c) Trennung mit Kochsalz nach D. R.-P. Nr. 48053. Die nach Ebert und Merz aus 200 kg Naphtalin und 1000 kg englischer Schwefelsäure dargestellte Sulfosäure wird in üblicher Weise in das Kalksalz verwandelt und die vom Gyps getrennte Lösung, wenn nöthig, durch Eindampfen auf ca. 3 cbm gebracht, unter gutem Umrühren mit 900 kg Kochsalz versetzt, zum Kochen gebracht und von dem ungelöst bleibenden β-Salz heiss filtrirt. Das aus dem Filtrat beim Erkalten auf ca. 15° als ein dicker Brei feiner Krystallnadeln sich abscheidende α-Salz wird filtrirt und durch scharfes Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit. Das auf diese Weise erhaltene α-Kalksalz liefert, nach bekannter Methode in das Natronsalz übergeführt, ein sehr reines Product, das aus Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Das Filtrat kann eingedampft werden und liefert nach dem Einengen das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz, welches zu weiteren Operationen verwendet wird.

Man kann auch das obige rohe Kalksalz bis auf etwa 1 cbm eindampfen, dann filtrirt man erst heiss von dem nachträglich abgeschiedenen Gyps und β-Kalksalz, rührt noch warm 200 kg Kochsalz ein und lässt auf gewöhnliche Temperatur erkalten, filtrirt, presst gut ab und löst die erhaltenen weissen Presskuchen aus dem sieben- bis zehnfachen Gewichte gesättigter Kochsalzlösung um, indem man ebenfalls heiss von dem ungelöst bleibenden β-Salz filtrirt. Die als Filtrat des α-Salzes resultirende Kochsalzlösung kann mehrmals zu dem gleichen Zwecke Verwendung finden und schliesslich wie oben zur Wiedergewinnung des Kochsalzes und auf diese Weise zum Aussalzen neuer Mengen der rohen Kalksalze dienen.

Die Eigenschaften der Salze der oben beschriebenen Naphtalindisulfosäuren, sowie der daraus erhaltenen Dioxynaphtaline und Dichlornaphtaline ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Naphtalindisulfosäuren.

	1.5	1.6	2.6	2.7
Natriumsalz . . .	$+ 2H_2O$: in 9 Thln. H_2O bei 16,5° löslich	$+ 7H_2O$: in 3,34 Thln. H_2O bei 16,5° löslich	$+ H_2O$: löslich in 8,4 Thln. H_2O bei 19°	$+ 6H_2O$: in 2,2 Thln. H_2O bei 18° löslich
Kalksalz	$+ 3H_2O$	$+ 4H_2O$	in 16,2 Thln. H_2O von 18° löslich; getrocknet sehr schwer löslich	$+ 6H_2O$: in 6,2 Thln. H_2O löslich bei 18°
Barytsalz	$+ 4H_2O$	$+ 4H_2O$	$+ H_2O$; Krusten	$+ 2H_2O$: in 82,2 Thln. H_2O bei 19° löslich
Dioxynaphtalin, Schmelzpunkt .	258 bis 260°	135,5°	215 bis 216°	186°
Dichlornaphtalin, Schmelzpunkt .	107°	49°	135°	114°

1.3.6-Naphtalintrisulfosäure: (Strukturformel mit S in den Stellungen 1, 3, 6).

Diese von Gürke und Rudolph[1]) entdeckte Verbindung entsteht als Hauptproduct bei stärkerer Sulfuration von Naphtalin, resp. der anfänglich daraus gebildeten Sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure bei höherer Temperatur.

Darstellung. Nach dem D. R.-P. Nr. 38281 verfährt man z. B. in folgender Weise. a) Man trägt 1 Thl. Naphtalin nach und nach in 8 Thle. rauchende Schwefelsäure, 24 Proc. SO_3 enthaltend, ein und erhitzt diese Mischung noch einige Stunden auf 180°. b) In 6 Thle. rauchende Schwefelsäure von 40 Proc. SO_3 trägt man 1 Thl. Naphtalin mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht in gewohnter Weise durch das Kalksalz und Ueberführung in das Natronsalz.

Das mit $4H_2O$ krystallisirende Natronsalz der Naphtalintrisulfosäure ist in Wasser leicht löslich. Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert es zunächst α-Naphtol-3.6-disulfosäure, dann Dioxynaphtalinsulfosäure und endlich *m*-Kresol. Salpetersäure giebt 1-Nitro-3.6.8-naphtalintrisulfosäure, welche durch Reduction etc. in die sog. Chromotropsäure (Dioxynaphtalindisulfosäure) übergeht. Das Chlorid schmilzt bei 191°.

[1]) D. R.-P. Nr. 38281.

1.3.5-Naphtalintrisulfosäure: [structural formula: naphthalene with S at positions 1, 3, 5],

wird durch vorsichtiges Sulfuriren der 1,5-Naphtalindisulfosäure dargestellt. Vergl. P.-A. K. 11104 (versagt) von Kalle u. Co.

Darstellung. Man rührt 2 Thle. naphtalindisulfosaures Natron in 3 Thle. Schwefelsäuremonohydrat ein, setzt bei 40° 2,5 Thle. Schwefelsäureanhydrid von 70 Proc. SO_3 hinzu und erhitzt auf 80 bis 90° bis zur Dünnflüssigkeit, resp. bis eine mit etwas Wasser versetzte Probe durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Natronsalz wird bei vorsichtigem Zusatz von absolutem Alkohol zu einer Lösung in verdünntem Alkohol mit $4H_2O$ in glänzenden Nadeln abgeschieden, welche beim Kochen mit Alkohol unter Verlust von $2H_2O$ in ein sandiges Krystallpulver übergehen. Das Chlorid schmilzt bei 149°. Beim Nitriren entsteht 1-Nitro-4.6.8-naphtalintrisulfosäure.

1.3.7-Naphtalintrisulfosäure: [structural formula: naphthalene with S at positions 1, 3, 7],

wird nach D. R.-P. Nr. 75432 (Leopold Cassella u. Co.) durch Sulfuriren von 3.7-Naphtalindisulfosäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Darstellung. 33 kg naphtalin-$\beta_1\beta_3$-disulfosaures Natron werden in 100 kg Schwefelsäuremonohydrat gelöst und nach Zusatz von 30 kg 60-proc. rauchender Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis aus einer verdünnten Probe auf Zusatz von Kochsalz kein Disulfosäuresalz mehr abgeschieden wird.

Durch Nitriren entsteht 1-Nitro-3.5.7-naphtalintrisulfosäure.

Chlornaphtalinsulfosäuren.

Die sieben der Theorie nach möglichen Monosulfosäuren des α-Chlornaphtalins sind bekannt (vergl. Beilstein, 3. Auflage, III, 204).

Die 1,6-($\alpha_1\beta_3$-) und die 1,7-($\alpha_1\beta_4$-)Chlornaphtalinsulfosäure werden nach dem D. R.-P. Nr. 76396 von K. Oehler auch erhalten, wenn man α-Chlornaphtalin mit 1 bis 1½ Thln. Schwefelsäure von 66° B. mehrere Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Dieselben Säuren entstehen nach dem D. R.-P. Nr. 101349 von Rudolph auch durch

Chloriren von β-Naphtalinsulfosäure. Die Natriumsalze dieser beiden Säuren lassen sich durch Krystallisation aus Wasser trennen, wobei sich das Natriumsalz der $\alpha_1\beta_3$-Chlornaphtalinsulfosäure zuerst abscheidet.

Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure gehen nach D. R.-P. Nr. 76 230 von K. Oehler das α-Chlornaphtalin und die 1.4-Chlornaphtalinsulfosäure in α_1-Chlornaphtalin-$\alpha_2\beta_1\beta_4$-(1, 2, 4, 7-) trisulfosäure über.

Nitronaphtalinsulfosäuren.

Diese Verbindungen bilden wichtige Ausgangsmaterialien für Amidonaphtalinsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren.

Mononitronaphtalinmonosulfosäuren. α-Nitronaphtalinmonosulfosäuren entstehen durch Behandeln von α-Nitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonochlorhydrin; im Wesentlichen tritt dabei die Sulfogruppe in die α-Stellung, da dabei die *1,5*-Nitronaphtalinsulfosäure (α) in einer Ausbeute von ca. 80 Proc. vom Nitronaphtalin entsteht; daneben bilden sich geringe Mengen von 1,6-(β-) und 1,7-(ϑ-)Nitronaphtalinsulfosäuren. Dieselben Säuren werden neben Isomeren bei der Nitrirung von α-Naphtalinmonosulfosäure resp. β-Naphtalinmonosulfosäure erhalten. Dabei giebt die α-Naphtalinmonosulfosäure als Hauptproduct (60 bis 70 Proc.) die *1,8*-Nitronaphtalinsulfosäure neben *1,5* (20 Proc.) 1,4- und 2,4-Nitronaphtalinsulfosäure. β-Naphtalinsulfosäure liefert mit Salpetersäure als Hauptproduct zu fast gleichen Theilen *1,6*-(β-) und *1,7*-(ϑ-), in geringer Menge 1,3-(γ-)Nitrosulfosäure.

P. Friedländer giebt in Heumann's Anilinfarben und ihre Fabrikation über die Beziehungen der aus dem Nitronaphtalin und den Naphtalinsulfosäuren herstellbaren isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren folgende Uebersicht:

(1,8) (1,4) (2,4) (1,5) = α (1,6) = β (1,7) = ϑ (1,3) = γ

1,5-Nitronaphtalinsulfosäure[1]: (Strukturformel: Naphtalinring mit NO_2 und S),

wurde zuerst von Laurent durch Sulfuriren von Nitronaphtalin dargestellt. Sie bildet bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder besser von mit Schwefelsäure verdünntem Schwefelsäuremonochlorhydrin (aus Kochsalz oder Salzsäuregas und rauchender Schwefelsäure erhalten) auf Nitronaphtalin das Hauptproduct. Mit Monochlorhydrin verläuft die Sulfurirung bei ca. 90° glatt ohne Harzbildung.

Durch Zusatz von einem gleichen Volumen Wasser zu dem Sulfurirungsgemische scheidet sich ein grosser Theil der Säure beim Erkalten aus. Kochsalz fällt aus der verdünnten sauren Lösung die Säure als Natronsalz. Die Säure kann auch aus dem Sulfurirungsgemisch als gut krystallisirendes Kalksalz isolirt werden. In den Mutterlaugen bleiben die kleinen Mengen der gleichzeitig gebildeten 1,6- und 1,7-Säure. Sie können daraus mit Hülfe der Chloride isolirt werden.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser mit $4H_2O$ in hellgelben, flachen, bitter schmeckenden Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol, wenig in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löslich sind. Ueber Schwefelsäure verliert sie $2H_2O$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht Schwefelsäure und α-Naphtylamin. Schwefelammonium führt sie in 1,5-Naphtylaminsulfosäure über. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nach Alén glatt azoxynaphtalindisulfosaures Kali:

$$C_{10}H_6\left|\begin{matrix}SO_3K & & KSO_3\\ N & \text{———} & N\\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}\right|C_{10}H_6.$$

Durch Nitriren wird 1,8-Dinitronaphtalin-5-sulfosäure erhalten (L. Cassella u. Co.). Rauchende Schwefelsäure sulfurirt die Säure nicht weiter; auch Monochlorhydrin liefert nur das bei 113° schmelzende Chlorid: $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3K) + H_2O$, bildet hexagonale Tafeln, welche bei 15° in 47 Thln. Wasser löslich sind. Das mit 2 Mol. H_2O krystalli-

---

[1]) Laurent, Ann. chim. (1849) **72**, 298; Compt. rend. **31**, 537; Schmidt u. Schaal, Ber. (1874) **7**, 1369; Cleve, Bull. soc. chim. (1875) **24**, 507; Claus, Ber. (1877) **10**, 1304, 1722; Palmär, Ber. (1888) **21**, 3260; Erdmann, Ann. (1888) **247**, 311.

sirende Calciumsalz bildet flache Nadeln, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser sind.

1,6- und 1,7-Nitronaphtalinsulfosäure[1]):

NO_2 S (β-) und NO_2 S (ϑ- oder δ-)

entstehen neben kleinen Mengen von 1,3-Säure fast zu gleichen Theilen bei der Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtalinsulfochlorid[2]) als Hauptproduct. Beide Säuren werden auch in kleinen Mengen als Nebenproducte neben der hauptsächlich gebildeten 1,5-Säure bei der Sulfurirung von α-Nitronaphtalin erhalten.

Darstellung. a) 230 kg naphtalin-β-sulfosaures Natron werden in 1150 kg Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, wobei ein Steigen der Temperatur über 30° zu vermeiden ist. Es wird auf 0° abgekühlt und Salpeterschwefelsäure, enthaltend 70 kg HNO_3, bei 0 bis 10° hinzugegeben. Nach einigen Stunden ist die Bildung der Mononitrosäure vor sich gegangen [L. Cassella u. Co.[3])].

b) β-naphtalinsulfosaures Natron wird in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 kalt eingetragen und nachher gelinde bis zur Lösung erwärmt.

Zur Trennung der Säuren werden die Barytsalze dargestellt und dieselben mit Wasser ausgekocht. Das Barytsalz der 1,6-Säure ist in Wasser schwerer löslich als die Barytsalze der 1,7- und 1,3-Säure.

Zur annähernden Trennung der Säuren kann man auch deren verschiedene Löslichkeit in starken Mineralsäuren benutzen. 1,6-Säure ist in starker Salzsäure löslich, während die 1,7-Säure darin fast unlöslich ist. Auch in mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) ist die letztere Säure schwerer löslich als die erstere.

Im Kleinen kann man zur Trennung die Nitrosulfochloride verwenden, von welchen das 1,6-Chlorid (Schmelzp. 125,5°) sich in Schwefelkohlenstoff weit leichter löst als das 1,7-Chlorid (Schmelzp. 169°).

Salze der 1,6-Säure.

Ammoniaksalz, grosse, citronengelbe, rhombische Nadeln, in der Kälte in 13 Thln. Wasser löslich.

Barytsalz: $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + H_2O$, bildet gelbe, dünne, bei 22° in 782 Thln. Wasser lösliche Blättchen.

---

[1]) Cleve, Bull. (1876) **26**, 444; (1878) **29**, 414; Ber. (1886) **19**, 2179; Jahresber. (1876), S. 674; (1878), S. 856; Palmär, Ber. (1888) **21**, 3260; Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. **62**, 17; Ber. (1891) **24**, Ref. 654. — [2]) Erdmann und Süvern, Ann. (1893) **275**, 230. — [3]) D. R.-P. Nr. 67 017.

1,8-Nitronaphtalinsulfosäure: S NO_2

entsteht als Hauptproduct (60 bis 70 Proc.) neben der isomeren 1,5-Säure (20 Proc.) und kleinen Menge 1,4- (Cleve) resp. 2,4-Säure (Erdmann und Süvern) bei dem Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure. In analoger Weise werden durch Nitriren der α-Naphtalinsulfochloride die entsprechenden Nitronaphtalinsulfochloride erhalten. Die 1,8-Säure kann von der 1,5-Säure zwar vermittelst ihres leichter löslichen Kalksalzes getrennt werden, jedoch wird diese Trennung in der Technik nicht ausgeführt, weil die durch Reduction der Nitrosulfosäure erhaltenen entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren 1,8 und 1,5 sich bequem trennen lassen.

Nitronaphtalindisulfosäuren.

Zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt man die durch directe Sulfurirung von Naphtalin, resp. β-Naphtalinmonosulfosäure erhaltenen Naphtalindisulfosäuren und behandelt dieselben in der Sulfurirungsmasse mit Salpeterschwefelsäure. Dabei werden die in Betracht kommenden vier Naphtalindisulfosäuren, nämlich 1,5, 1,6, 2,6 und 2,7, in die folgenden Nitroverbindungen übergeführt. Es geben:

S, S (1,5) : NO_2 S, S (Hauptproduct) und S, NO_2, S (Nebenproduct),

S, S (1,6) : NO_2 S, S (Hauptproduct) und S, S, NO_2 (Nebenproduct),

S, S (2,6) : NO_2, S, S.

S, S (2,7) : S, S, NO_2.

Nitronaphtalintrisulfosäuren.

In Betracht kommen die aus der 1,3,5- und aus der 1,3,6-Naphtalintrisulfosäure herstellbaren Nitronaphtalintrisulfosäuren, welche bisher nicht näher beschrieben sind.

Die Constitution derselben ist folgende. Es liefert die

1,3,5-Naphtalintrisulfosäure die Nitrosäure (NO_2, S; S; S).

1,3,6- " " " (NO_2, S; S; S)

Amidonaphtalinsulfosäuren.

Von den beiden Amidonaphtalinen, α- und β-Naphtylamin, werden im Grossen zahlreiche Sulfosäuren dargestellt und zwar entweder durch Sulfurirung der Naphtylamine oder (β-Verbindungen) durch Erhitzen von Naphtolsulfosäuren mit Ammoniak. Sulfosäuren des α-Naphtylamins (insbesondere Disulfosäuren) werden auch durch Reduction der entsprechenden Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins erhalten.

Auf eine eigenthümliche Weise, nämlich durch Kochen von α-Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak, erhielt Piria[1]) eine α-Naphtylaminsulfosäure, die Naphthionsäure, neben einer isomeren Thionaphtamsäure genannten Säure, welcher ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen die Constitution $C_{10}H_7 . NH . SO_3H$ zuzukommen scheint.

---

[1]) Ann. (1851) **78**, 31; die Vorschrift von Piria lautet: Man kocht eine Lösung von 1 Thl. α-Nitronaphtalin in 5 Thln. Alkohol mit 5 Thln. einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak (1,24 spec. Gew.) während acht Stunden, bis eine Probe sich in Wasser klar löst und sich kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Es ist dabei nöthig, von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Ammoniak zuzusetzen, damit die Flüssigkeit nicht sauer reagire und eine Zersetzung der Thionaphtamsäure bewirke. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man hebt die obere, eine alkoholische Lösung der Ammoniumsalze der entstandenen Säuren, ab, verdunstet dieselbe zur Syrupsconsistenz und lässt krystallisiren. Nach einiger Zeit hat sich das thionaphtamsaure Ammonium in gelben Krystallen ausgeschieden. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Mutterlauge fällt die Naphthionsäure aus.

Naphtylaminmonosulfosäuren.

α-Naphtylaminmonosulfosäuren: $C_{10}H_6 \begin{cases} (\alpha) NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$.

Die sieben der Theorie nach möglichen Säuren sind bekannt. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Naphtylamin entstehen je nach den Mengenverhältnissen, Stärke der Schwefelsäure, Temperatur und Zeitdauer verschiedene Producte und diese in verschiedenen Verhältnissen. Während bei dem Erhitzen von saurem schwefelsaurem α-Naphtylamin auf etwa 180 bis 200° im Wesentlichen die 1,4-α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure) auftritt und letztere nach Hugo Erdmann[1]) auch beim schnellen Sulfuriren von α-Naphtylamin mit 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure bei 130° im Wesentlichen zuerst entsteht, bildet sich bei längerer Sulfurirungsdauer unter der letzten Reactionsbedingung, während die Naphthionsäure mehr und mehr verschwindet, 1,5-α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure) und bei noch längerem Sulfuriren, während auch die 1,5-Säure mehr und mehr abnimmt, die 1,6-α-Naphtylaminsulfosäure (μ-Säure, Säure von Hirsch). Daneben treten kleine Mengen der α-Naphtylamindisulfosäure III (Dahl) auf. Den Reactionsverlauf muss man sich derartig vorstellen, dass schon im Anfange der Sulfurirung die drei Säuren 1,4, 1,5 und 1,6 neben einander entstehen. Bei der längeren Einwirkung der Schwefelsäure wird aber zunächst das anfängliche Hauptproduct, die 1,4-Säure, und nach ihr die 1,5-Säure in Schwefelsäure und α-Naphtylamin zerlegt, welches letztere dann wieder von Neuem sulfurirt wird. Die 1,6-Säure ist gegen die hydrolytische Spaltung am beständigsten und bleibt daher zuletzt übrig (H. Erdmann).

Offenbar spielen sich dieselben Vorgänge auch bei der Sulfurirung des α-Naphtylamins mit $3\frac{1}{2}$ bis $4\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäure von 60° B., wie sie im Grossen vorgenommen wird, ab. Man erhitzt gewöhnlich nicht so hoch, wie Erdmann angiebt, sondern nur auf ca. 105°, und auch nur so lange (ca. drei bis vier Stunden), bis eine Probe sich in verdünntem Alkali auflöst. Das dabei erhaltene Sulfurirungsproduct ist im Wesentlichen ein Gemenge von Naphthionsäure mit Naphtalidinsulfosäure.

Letztere tritt — neben Naphthionsäure — als Hauptproduct auf, wenn man salzsaures oder schwefelsaures α-Naphtylamin in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure behandelt, oder Acetyl-α-naphtylamin

---

[1]) Ann. 275, 193.

mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt und die anfänglich entstandene Acetyl-α-naphtylaminsulfosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Die Naphtalidinsulfosäure entsteht auch — neben der 1,8-α-Naphtylaminsulfosäure (Perinaphtylaminsulfosäure) und wenig Naphthionsäure —, wenn man das durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure erhaltene Gemenge von 1,5- und 1,8-Nitronaphtalinsulfosäure (mit wenig 1,4-Nitronaphtalinsulfosäure) reducirt.

In eigenthümlicher Weise bildet sich das 1,2-α-naphtylaminsulfosaure Natron durch Erhitzen des isomeren naphthionsauren Natrons und zwar am besten in einer Auflösung von Naphtalin. 1,3- und 1,7-α-Naphtylaminsulfosäuren werden durch Reduction der entsprechenden Nitronaphtalinsulfosäuren (siehe diese) gebildet.

Die Eigenschaften der sieben α-Naphtylaminsulfosäuren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung (Tabelle nebenstehend).

1,2-α-Naphtylaminsulfosäure: (Naphtalinring mit NH_2 in 1 und S in 2),

wurde zuerst von der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff u. Meyer[1]) durch Erhitzen von naphthionsauren Salzen — am besten Kali- oder Natronsalzen — auf 200 bis 250° erhalten und in dem D. R.-P. Nr. 56563 beschrieben. Nach dieser Beschreibung erhält man jedoch keine gute Ausbeute. Dagegen verläuft die Umwandlung des Naphthionats in das Salz der isomeren Säure quantitativ nach dem D. R.-P. Nr. 72833 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., wenn man naphthionsaures Natrium in einem geeigneten hochsiedenden Verdünnungsmittel, am besten Naphtalin, erhitzt. Dieselbe Säure entsteht nach dem D. R.-P. Nr. 75319 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. auch durch Erhitzen von Sulfanilsäure, *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure und ähnlichen Verbindungen mit überschüssigem α-Naphtylamin auf 180 bis 190°.

Darstellung. Nach der Vorschrift im D. R.-P. Nr. 72833 verfahrt man wie folgt. 20 kg scharf getrocknetes und gesiebtes naphthionsaures Natrium werden in 40 bis 60 kg geschmolzenes Naphtalin in einen Rührwerkskessel mit Rückflussrohr eingetragen und dann bis zum Sieden des Naphtalins erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man unter gutem Rühren die Reactionsmasse so lange, bis die Umbildung vollendet ist, was etwa zwei bis drei Stunden in Anspruch nimmt. Dann wird die Masse nach einigem Abkühlen mit Wasser versetzt und das Naphtalin durch Destilation im Dampfstrome wieder gewonnen. Der Rückstand wird mit Wasser auf

---

[1]) Vergl. Cleve, Ber. (1891), S. 3472; H. Erdmann, Ann. 275, 225.

α-Naphtylaminmonosulfosäuren.

	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Constitution	NH_2 S	NH_2 S	NH_2 S	NH_2 S	NH_2 S	S NH_2	S NH_2
Wassergehalt	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	1 H_2O	2 H_2O oder wasserfrei	1 H_2O	1 H_2O
Löslichkeit in kaltem Wasser	1 : 225	—	1 : 4000	1 : 940	1 : 1000	1 : 220	1 : 4800
Natriumsalz	ziemlich schwer löslich	wasserfrei, leicht löslich	+ 4 H_2O	+ 1 H_2O; Nadeln leicht löslich	+ 4 H_2O	+ $\frac{1}{2}$ H_2O	wasserfrei
Calciumsalz	schwer löslich	Nadeln leicht löslich	leicht loslich	+ 9 H_2O; Tafeln	+ 2 H_2O oder 7 H_2O	+ 2 H_2O	—
Diazoverbindung	—	—	gelb	hellgrau	—	—	gelbe Prismen
Schmelzpunkt des Dichlornaphtalins	35°	61°	67 bis 68°	107°	48°	62°	84°

150 bis 200° L. gebracht, die entstandene saure Reaction durch Zusatz von etwas Natronlauge oder Soda weggenommen, aufgekocht, von ganz geringen Mengen pulverförmigen Schmutzes abfiltrirt und das naphtylaminsulfosaure Natrium durch Zusatz von Kochsalz zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute ist vorzüglich, das Product sofort rein. Die Säure bildet glänzende, wasserfreie Nadeln. Sie ist in Wasser leichter löslich als ihre Isomeren, indem sie zur Lösung 34 Thle. kochendes und 225 Thle. kaltes Wasser erfordert.

Durch Condensation mit Formaldehyd geht sie nach D. R.-P. Nr. 84379 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Diamidodinaphtylmethandisulfosäure über.

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, nämlich in etwa 10 Thln. kochendem und 60 Thln. kaltem Wasser.

Das Kalksalz und das mit 1 H_2O krystallisirende Barytsalz bilden schwer lösliche, dünne Schuppen.

1-Naphtylamin-3-sulfosäure: NH_2, S

[γ-Naphtylaminsulfosäure von Cleve[1])], entsteht durch Reduction von γ-Nitronaphtalinsulfosäure mit Eisenvitriol oder besser nach D. R.-P. Nr. 64979 durch Kochen von 1-Naphtylamin-3.8-disulfosäure mit Schwefelsäure von 75 Proc.

Die freie Säure ist schwer in Wasser löslich.

Das Natriumsalz bildet leicht lösliche, wasserfreie Schuppen. Das Kalksalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Barytsalz bildet dünne, leicht lösliche Blättchen.

1,4-α-Naphtylaminsulfosäure: NH_2, S

(Naphthionsäure), wurde zuerst von Piria durch Erhitzen (s. oben) von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit in alkoholischer Lösung erhalten; entsteht am besten durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem α-Naphtylamin nach Nevile u. Winther[2]) (Backverfahren), bildet sich auch neben 1,5-Naphtylaminsulfosäure und anderen Säuren durch Sulfuriren von α-Naphtylamin mit einem Ueberschuss von gewöhnlicher oder mit rauchender Schwefelsäure[3]).

Darstellung. 50 kg α-Naphtylamin (ca. 98 Proc.) werden bei ca. 60° geschmolzen, in 36,5 kg Schwefelsäure von 66° B. in dünnem Strahl unter

---

[1]) Ber. (1886) 19, 2181; (1888) 21, 3271. — [2]) Ber. (1880) 13, 1948. — [3]) Vergl. Witt, Ber. (1886) 19, 55. Schmidt u. Schaal, Ber. (1874) 7, 1367. Cleve, Öfversigt (1876) 7, 39. G. Schultz, Ber. (1887) 20, 3161.

starkem Umrühren eingegossen und auf 170 bis 180° erhitzt, bis eine vollkommen homogene Masse entstanden ist. In dieselbe werden sodann $2\frac{1}{2}$ kg gewöhnliche Oxalsäure unter lebhaftem Umrühren eingetragen, wobei die Masse aufschaumt. Die noch flüssige Masse wird auf Bleibleche gegossen und acht Stunden in einem Backofen auf 170 bis 180° erhitzt, wobei sie allmählich fest und spröde wird. Nach dem Erkalten wird die graue, poröse Masse zerkleinert, mit Kalkmilch kochend neutralisirt, filtrirt und der Rückstand so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, als im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure noch ein Niederschlag entsteht.

Im Filtrat wird die Säure mit Salzsäure ausgefällt, nach dem Erkalten filtrirt und zur Entfernung von Verunreinigungen mehrmals in Alkali gelöst und mit Säuren ausgefällt oder in das gut krystallisirende Natronsalz übergeführt. Ausbeute: 64 kg. Ohne Oxalsäure oder bei Anwendung entwässerter Oxalsäure ist die Ausbeute geringer.

Die Naphthionsäure ist schwer in kaltem (in ca. 4000 Thln.), leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Aus Wasser krystallisirt sie mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in kleinen, glänzenden Nadeln.

Natriumsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$, Naphthionsalz genannt (Mol.-Gew. 317; wasserfrei 245), krystallisirt in grossen, monoklinen Tafeln[1], welche bei 80° $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O verlieren. Beim Erhitzen mit 4 Thln. Naphtalin geht das wasserfreie Salz in das isomere Natronsalz der 1,2-α-Naphtylaminsulfosäure über. Technisches Naphthionsalz enthält gewöhnlich etwas α-Naphtylamin, welches mit Alkohol entzogen werden kann. Das reine Naphthionsalz bildet fast farblose Krystalle; grössere Stücke sind schwach roth gefärbt und fluoresciren bläulich. Die Lösung des Salzes ist farblos; verdünnte Lösungen fluoresciren veilchenblau. Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Benzaldehyd, Nitrobenzol, Anilin, Natronlauge etc. Benzaldehyd liefert mit einer concentrirten Lösung von Naphthionsalz das in strohgelben Blättchen krystallisirende, mit viel Wasser in Benzaldehyd und Naphthionsalz spaltbare 1,4-benzalnaphtylaminsulfosaure Natrium[2].

Das Calciumsalz (monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle), das Magnesiumsalz (Prismen) und das Baryumsalz (Blätter) krystallisiren mit $8H_2O$. Die Lösungen der Salze fluoresciren intensiv blau.

1,5-α-Naphtylaminmonosulfosäure:

NH_2

S

(Laurent's Säure, Naphtalidinsulfosäure), älteste Naphtylaminsulfosäure, zuerst 1849 von Laurent[3] durch Reduction von 1,5-Nitronaphtalinsulfosäure (s. diese), später von Schmidt und Schaal[4], Cleve[5], Witt[6] und Mauzelius[7] aus α-Naphtylamin resp. dessen

---

[1]) Messung von Grünling u. Vollhard, Ber. (1886) 19, 58. — [2]) Cahn u. M. Lange, Ber. (1887) 20, 2002. — [3]) Compt. rend. (1849), p. 390. — [4]) Ber. (1874) 7, 1367. — [5]) Öfversigt (1876) 7, 39. — [6]) Ber. (1886) 19, 578. — [7]) Ber. (1887) 20, 3401.

Chlorhydrat und rauchender Schwefelsäure erhalten und näher untersucht. Sie entsteht auch neben Naphthionsäure, resp. 1,6-α-Naphtylaminsulfosäure bei mehrstündiger Sulfurirung von α-Naphtylamin mit 3 bis 5 Thln. Schwefelsäure von 66° B. bei 100 bis 130° [1]). Lange [2]) stellte sie aus Acet-α-naphtalid dar, indem er dasselbe mit 3 bis 4 Thln. rauchender Schwefelsäure in Acetnaphtalidsulfosäure überführte und letztere mit verdünnter Schwefelsäure kochte.

Darstellung. Fein gepulvertes, scharf getrocknetes, salzsaures α-Naphtylamin wird portionsweise in gut mit Eis oder Schnee gekühlte rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, wobei das Salz sich sofort unter Zischen und Entwickelung von Salzsäure auflöst. Ehe noch die ganze, auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, wird die Operation unterbrochen und das Reactionsproduct auf gehacktes Eis gegossen, wobei die Säure sich als ein schleimiges Gerinnsel ausscheidet. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und in das Kalksalz umgewandelt, welches event. in das Natronsalz oder die freie Säure übergeführt wird [3]).

Soll die Säure rein dargestellt werden, so wird das rohe Kalksalz in Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Dabei scheidet sich ein Theil des Salzes in grossen, dünnen, fast farblosen Blättern aus. Durch Einengen der Mutterlauge werden neue Mengen gewonnen. Sämmtliche Krystallisationen werden aus 3 Thln. Alkohol umkrystallisirt [4]). Das abgesaugte Salz wird mit Alkohol ausgewaschen.

Die freie Säure wird, aus dem Kalksalze ausgefällt, in feinen Nädelchen (mit 1 Mol. H_2O) erhalten, welche am Lichte sich nur wenig färben. Bei 15° löst sie sich in ca. 1000 Thln. Wasser, in heissem Wasser ist sie erheblich leichter löslich.

Salze. Natriumsalz + H_2O, plattgedrückte, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, sehr lösliche Nadeln. Verwittert nicht über Schwefelsäure, verliert bei 110° kein Wasser. — Barytsalz + $6H_2O$, kleine Blättchen, sehr leicht löslich, verwittert langsam über Schwefelsäure. — Kalksalz: $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ca + 9H_2O$, grosse, perlmutterglänzende Tafeln, in heissem Wasser sehr löslich, verwittert über Schwefelsäure; liefert mit Benzaldehyd eine in weissen, sehr schwer löslichen Nadelbüscheln krystallisirende Verbindung.

1-Naphtylamin-6-sulfosäure: (Strukturformel: Naphtalinring mit NH_2 in 1 und S in 6)

(β-Säure von Cleve, μ-Säure von H. Erdmann, δ-Säure von Hirsch), entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure

[1]) Vergl. H. Erdmann, Ann. **275**, 201. — [2]) Ber. (1887) **20**, 2940; Ewer u. Pick, D. R.-P. Nr. 42874; vergl. G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3161. — [3]) Witt, Ber. (1886) **19**, 578. — [4]) Mauzelius, Ber. (1887) **20**, 3401; H. Erdmann, Ann. **275**, 201.

mit Eisenvitriol [Cleve[1])] und durch längere Sulfuration von α-Naphtylamin [Hirsch[2])].

Darstellung[3]). 400 g α-Naphtylamin werden in 2 kg Schwefelsäure gelöst und im Paraffinbade 22 Stunden auf 125 bis 130° erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung in 16 Liter Wasser und neutralisirt mit Kalkmilch. Die Flüssigkeit wird durch Coliren von dem ausgeschiedenen Gyps getrennt, welcher nach dem Abpressen noch mit 10 Liter Wasser auszukochen ist, und sammt allen Waschwassern auf 1½ Liter eingedampft. Man lässt dann zwei Tage stehen, wobei das Kalksalz der 1,5-Säure (s. diese) sich abscheidet. Man filtrirt davon ab, dampft das Filtrat zur Trockne und digerirt den absolut trockenen und feingepulverten Rückstand (ca. 600 g) zur Entfernung des noch vorhandenen Kalksalzes der 1,5-Säure in einem verschlossenen Kolben mit so viel käuflichem absolutem Alkohol in der Kälte, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht. Nach einigen Stunden wird die dunkel gefärbte alkoholische Lösung durch ein Faltenfilter abgegossen und der Rückstand noch so oft am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis wenig mehr in Lösung geht. Der Rückstand (im Wesentlichen Kalksalz der 1,6-Säure) wird einige Male mit kaltem Methylalkohol extrahirt, wobei naphtylamindisulfosaurer Kalk in Lösung geht. Den Rückstand extrahirt man zur Entfernung von Gyps mit Wasser und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, wobei die 1,6-Säure (55 g) sich abscheidet.

Die Säure krystallisirt wasserfrei oder mit 2 Mol. H_2O, welches leicht fortgeht. Ihre Löslichkeit beträgt bei 16° 1 : 1000, bei 100° im Maximum 1 : 72, im Minimum 1 : 200.

Das Natriumsalz krystallisirt mit $4 H_2O$ (Cleve); das Kalksalz krystallisirt beim Erkalten der heiss concentrirten, wässerigen Lösung mit $2 H_2O$ in kleinen, derben, spröden Krystallen, beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in der Kälte mit $7 H_2O$ in glänzenden Tafeln von rhombischem Querschnitt (Erdmann, Cleve).

1-Naphtylamin-7-sulfosäure: [Formel: Naphtalinring mit NH_2 in 1 und S in 7],

wurde von Cleve[4]) durch Reduction von ϑ-Nitronaphtalinsulfosäure erhalten und ϑ-Naphtylaminsulfosäure genannt.

Die freie Säure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O.

Natronsalz + ½ H_2O, Nadeln, und Kalksalz + $2 H_2O$, sind leicht löslich in Wasser.

1,8-α-Naphtylaminsulfosäure: [Formel: Naphtalinring mit NH_2 in 1 und S in 8]

(Naphtylaminsulfosäure S von Schöllkopf), wurde von Mensching[5]) in dem Reductionsproducte der aus α-Naphtalinsulfo-

[1]) Ber. (1887) 20, 74. — [2]) D. P. A. H. Nr. 7291 (versagt); Ber. (1888) 21, 2370. — [3]) Ann. 275, 200. — [4]) Ber. (1888) 21, 3264. — [5]) Ber. (1887) 20, 3162.

säure und Salpetersäure erhaltenen Nitronaphtalinsulfosäure neben 1,5-α-Naphtylaminsulfosäure aufgefunden und technisch verwerthet [1]. H. Erdmann [2]) untersuchte sie näher.

Darstellung. Die rohe, durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure erhaltene Nitronaphtalinsulfosäure wird mit Eisen und Schwefelsäure reducirt, man entfernt sodann Eisen und Schwefelsäure durch Kalk, filtrirt, setzt die Kalksalze mit Soda um und dampft das Gemenge der Natriumsalze ein. Das in Wasser schwer lösliche Natronsalz der 1,8-Säure krystallisirt zuerst aus, während das Natronsalz der 1,5-Säure in Lösung bleibt.

Die aus Wasser krystallisirte Säure bildet weisse, gegen Licht und Luft beständige wasserfreie Nadeln, welche in 238 Thln. kochendem und 4800 Thln. Wasser von 21° löslich sind.

Natriumsalz, compacte Tafeln oder zarte Blätter, ist lufttrocken wasserfrei. In 1 Liter Wasser sind gelöst bei 100°: 26,7 g, bei 24°: 11,3 g; Benzaldehydverbindung, gelbe, schwer lösliche Blätter.

Kaliumsalz, grosse, glänzende Blätter, selten Tafeln, ist lufttrocken wasserfrei. In 1 Liter Wasser sind gelöst bei 100°: 149 g, bei 19°: 35,6 g.

β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Von den sieben der Theorie nach möglichen Isomeren sind sechs bekannt, aber näher nur diejenigen vier, bei welchen die Amidogruppe und Sulfogruppe sich an verschiedenen Naphtalinkernen befinden. Diese vier Isomeren entstehen gleichzeitig — aber je nach Concentration der Schwefelsäure, Temperatur und Zeitdauer — in verschiedenen Mengenverhältnissen, wenn man β-Naphtylamin sulfurirt.

Erhitzt man β-Naphtylamin mit 3 bis 3½ Thln. Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 105°, so erhält man ein Gemenge, welches aus etwa 50 Thln. 2,8-(α-)Säure, 40 Thln. 2,5-(γ-) und je 5 Thln. 2,6-(β-) und 2,7-(F-)Säure besteht. Wird derselbe Ansatz längere Zeit auf 120° erhitzt, so vermindert sich die Menge der α-Säure, während β-Säure und F-Säure zunehmen. Andererseits bilden sich durch kurzes Sulfuriren mit rauchender Säure (von 20 Proc. Anhydrid) auf 70 bis 80° etwa 40 Proc. γ- und 30 Proc. α-Säure neben Spuren von β- und F-Säure [3]). Ein ähnliches Gemisch entsteht auch durch zwei- bis dreitägiges Behandeln von β-Naphtylaminsulfat mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 15 bis 20° [4]). Nach dem Backverfahren entsteht bei 200 bis 210° wesentlich β-Säure [5]). Erhitzt man β-Naphtylaminsulfat mit 3 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure

---

[1]) D. R.-P. Nr. 40571 der Schöllkopf Anilin and Chemical Company in Buffalo. — [2]) Ann. 247, 318. — [3]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 29084; Green, Ber. (1889) 22, 721. — [4]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 32276. — [5]) Limpricht, Privatmittheilung; Liebmann, Moniteur (1885), p. 1043.

eine Stunde auf 160 bis 170°, so bildet sich ein aus ungefähr gleichen Theilen *β*- und *F*-Säure bestehendes Gemenge [1]).

Einzeln werden die reine *β*- und die reine *F*-Säure durch Erhitzen der entsprechenden *β*-Naphtolmonosulfosäuren (Säure von Schäffer und *β*-Naphtolsulfosäure *F*) mit Ammoniak im Autoclaven fabricirt. Dieses ist die gewöhnliche technische Darstellungsmethode dieser beiden, in der Technik fast ausschliesslich benutzten *β*-Naphtylaminmonosulfosäuren.

Die Eigenschaften der vier aus *β*-Naphtylamin darstellbaren *β*-Naphtylaminmonosulfosäuren [2]) ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

β-Naphtylaminmonosulfosäuren.

	2,5	2,6	2,7	2,8
Synonyma	*γ*-Säure, Dahl's Säure	*β*-Säure, Brönner's Säure	*δ*-Säure, *F*-Säure	*α*-Säure, Badische Säure
Constitution	NH_2, S	NH_2, S	S, NH_2	S, NH_2
Löslichkeit in Wasser: kalt	1 : 1000	1 : 2500	—	1 : 1700
Löslichkeit in Wasser: heiss	1 : 250	1 : 630	1 : 350	1 : 200
Natronsalz: H_2O	5	2 resp. 3	4	—
Natronsalz: Löslichkeit in Spiritus (96 Proc.)	leicht, 1 : 10 (kochend)	leicht	leicht	schwer, 1 : 120 (kochend)
Barytsalz: H_2O	$2\frac{1}{2}$	+ 6	5	4
Barytsalz: Löslichkeit in H_2O	sehr leicht	1 : 450, kalt	1 : 500, kalt	1 : 23, kalt
Tetrazodiphenyl	gelbroth; in H_2O löslich	roth; in H_2O unlöslich	roth; in H_2O löslich	grüngelb; in H_2O löslich
Tetrazoditolyl	orange	roth; in H_2O löslich	roth; in H_2O löslich	grüngelb; in H_2O löslich
Schmelzpunkt des Dichlornaphtalins	48°	136°	114°	63°
Diazoverbindung	schwer löslich, grüngelb	gelb	leicht löslich, gelblich	schwer löslich, grüngelb

[1]) Bayer u. Duisberg, Ber. (1887) **20**, 1426; G. Schultz, Ber. (1887) **20**, 3158; Weinberg, Ber. (1887) **20**, 2906, 3353. — [2]) Die 2,1-*β*-Naphtylaminsulfosäure entsteht nach D. R.-P. Nr. 74688, die 2,4-Säure nach D. R.-P. Nr. 78603.

2-Naphtylamin-5-sulfosäure: [Strukturformel: Naphthalinring mit NH_2 in Stellung 2 und S in Stellung 5],

auch γ-Säure, Dahl's β-Naphtylaminsulfosäure 3 genannt, entsteht am besten[1]) durch Sulfuriren von schwefelsaurem β-Naphtylamin[2]) mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure bei 15 bis 20° und Trennung von der gleichzeitig entstandenen α-Säure durch Extraction der Natronsalze mit Spiritus, wobei das Salz der γ-Säure in Lösung geht.

Darstellung. 85 kg schwefelsauren β-Naphtylamins werden allmählich in 270 kg 66grädige Schwefelsäure eingetragen und bei einer Temperatur von 15 bis 20° in einem wohlverschlossenen eisernen Rührkessel so lange gerührt, bis eine herausgenommene Probe sich in ammoniakalischem Wasser klar löst. Die Masse verdickt sich nach einiger Zeit, wird aber bei fortschreitender Sulfurirung wieder dünner und bildet schliesslich einen asbestartig glänzenden, zähen Brei; es ist durchaus nöthig, dass alle Theile durchgerührt werden, da sich anderenfalls Klumpen bilden, welche sich der Sulfurirung entziehen. Nach 48- bis 70stündigem Rühren ist der Process beendigt. Das erhaltene Sulfosäurengemenge enthält ca. 55 Proc. der γ-Säure und nur Spuren Brönner'scher Säure. Zur Trennung von der α-Säure giesst man das Reactionsproduct zunächst in Wasser, filtrirt von der ausgefallenen Säure ab und führt dieselbe zunächst in die Natronsalze über, welche man trocknet und dann mit der sechsfachen Menge Spiritus von 90 bis 95 Proc. auskocht. Dabei bleibt das Natronsalz der α-Säure (s. diese) zurück, während ein Gemenge von Salzen der γ- und β-Säure, welches etwa die Hälfte des ganzen Quantums beträgt, in Lösung geht. Aus der alkoholischen Lösung wird zunächst der Alkohol abdestillirt, sodann werden die Natronsalze in Wasser gelöst und die Säuren mit Salzsäure abgeschieden. Man führt sie durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in die Barytsalze über und lässt stehen, wobei das schwer lösliche Barytsalz der β-Säure auskrystallisirt. Aus der Lösung scheidet man die γ-Säure aus, welche man event. durch Darstellung ihres sehr schön krystallisirenden Natriumsalzes weiter reinigen kann.

Die freie Säure[3]) löst sich in ca. 1300 Thln. kalten Wassers; in Spiritus ist sie auch beinahe unlöslich.

Natriumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässeriger Lösung mit $5 H_2O$ in grossen, dicken und breiten Tafeln; löst sich in weniger als dem gleichen Gewichte Wasser. Benzalverbindung + $\frac{1}{2} H_2O$, fast weisse Nadeln.

Kalksalz + $11 H_2O$, lange Nadeln.

Barytsalz + $2\frac{1}{2} H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich.

---

[1]) Dahl u. Co., D. R.-P. Nr. 29084, 32271 und 32276. — [2]) Freies β-Naphtylamin sulfurirt sich nach D. R.-P. Nr. 32276, wenn es in Schwefelsäure bei 15 bis 20° eingetragen wird, selbst bei achttägigem Stehen nicht. — [3]) Forsling, Ber. (1887) 20, 2105.

2-Naphtylamin-6-sulfosäure: [structural formula: naphthalene ring with NH_2 in position 2 and S in position 6],

β-Säure, Brönner's Säure, wird durch ein- bis zweitägiges Erhitzen des Ammoniaksalzes der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure mit überschüssigem Ammoniak bei 180 bis 200° dargestellt [1]). Die Säure fällt beim Ansäuern der Lösung ihrer Salze in seideglänzenden Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, aus. Die wässerige Lösung fluorescirt blau.

Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin geht sie nach D. R.-P. Nr. 38424 in Phenyl-β-naphtylaminmonosulfosäure über, bei fortdauerndem Erhitzen entsteht Phenyl-β-naphtylamin (vergl. auch D. R.-P. Nr. 45940 über Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure aus Phenyl-β-naphtylamin).

Salze [2]). Die meisten krystallisiren in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln oder Blättern; sie sind in Wasser schwer löslich. Mit Ausnahme des Ammoniaksalzes sind sie sehr beständig und können ohne Zersetzung auf 180° erhitzt werden. Bei starkem Erhitzen liefern sie β-Naphtylamin.

Ammoniaksalz: $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3NH_4) + H_2O$, breite, weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; verliert bei 180° das Ammoniak. Die freie Sulfosäure bleibt zurück.

Das Natronsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 3H_2O$, (Limpricht), $+ 2H_2O$ (Forsling), krystallisirt in schönen, silberglänzenden, farblosen Blättchen, welche in trockenem Zustande unverändert bleiben, in feuchtem Zustande am Lichte sich leicht violettroth färben. 100 Thle. wässeriger Lösung enthielten nach sieben Tagen bei 0° 1,579 Thle., 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. nach sechs Tagen bei 0° 0,177 Thle. wasserfreies Salz.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K + H_2O$, krystallisirt in silberglänzenden, kleinen, spitzen Nadeln, welche leicht in heissem Wasser löslich sind. 100 Thle. wässeriger Lösung enthielten nach vier Tagen bei 5° 1,553 Thle. wasserfreies Salz. In 100 Thln. einer Lösung in Alkohol von 90 Proc. waren bei 5° nach vier Tagen 0,129 Thle. des wasserfreien Salzes gelöst.

Das in silberglänzenden Blättchen krystallisirende Kalksalz enthält $5H_2O$ (Limpricht), resp. $6H_2O$ (Forsling). 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach vier Tagen bei 5° 0,352 Thle. wasserfreies Salz.

Das Barytsalz krystallisirt mit 6 Mol. H_2O in silberglänzenden, spiessigen Nadeln. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach sechs Tagen bei 0° 0,155 Thle. wasserfreies Salz.

Das Bleisalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O (Limpricht), 2 Mol. H_2O (Forsling), in kleinen, silberglänzenden Blättchen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung enthielten nach vier Tagen bei 1° 0,139 Thle. wasserfreies Salz.

Das Kupfersalz: $(C_{10}H_6.NH_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zu der Lösung des Natriumsalzes in musivgoldglänzenden, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln aus.

---

[1]) Farbenfabrik vorm. Brönner, D. R.-P. Nr. 22547. — [2]) Forsling, Ber. (1887) 20, 77; H. Limpricht, Privatmittheilungen.

2-Naphtylamin-7-sulfosäure: [Strukturformel: Naphthalinring mit S (Stellung 7) und NH_2 (Stellung 2)],

F-Säure, reine δ-Säure genannt, wird in rohem Zustande, d. h. mit β-Säure gemischt, dargestellt [1]) und verwendet. Die reine, von β-Säure freie Säure (F-Säure) wird durch Erhitzen von β-Naphtolsulfosäure F mit Ammoniak dargestellt [2]).

Darstellung. a) Aus β-Naphtylamin und Trennung der Isomeren.

Man geht entweder vom β-Naphtylamin aus und trägt 1 Thl. in 6 Thle. auf 160 bis 170° erhitzte Schwefelsäure von 66° ein oder man verwendet β-Naphtylaminsulfat und sulfurirt mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure. Nach vollendeter Sulfurirung giesst man in Wasser und Eis und filtrirt die abgeschiedene Säure ab. Dieselbe kann direct für Deltapurpurin 5 B verwendet werden.

Will man aus der rohen δ-Säure reine δ-Säure. d. h. *F*-Säure, darstellen, so bedient man sich am besten des im D. R.-P. Nr. 44248 beschriebenen Verfahrens. Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass die Kupfersalze der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure und der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-sulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten. Hierdurch ergiebt sich die Trennung der beiden Säuren. Man kann z. B. in der Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 10 kg Kupfervitriol in 30 Liter Wasser, welche vorher mit etwas Soda neutralisirt ist, versetzt. Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden werden; oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Säure, und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt.

Man kann sich auch, wie D. R.-P. Nr. 44249 vorschreibt, zur Trennung der beiden Säuren der Bleisalze bedienen. Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtyl-

---

[1]) **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.**, D. R.-P. Nr. 39925, 41505, 42272, 42273; vergl. **Fr. Bayer** und **C. Duisberg**, Ber. (1887) **20**, 1426; **A. Weinberg** (1887) **20**, 2909, 3353; **G. Schultz**, Ber. (1887) **20**, 3159; **H. Erdmann**, Ber. (1888) **21**, 637; Ann. **275**, 280. — [2]) **Cassella u. Co.**, D. R.-P. Nr. 43740; **A. Weinberg**, Ber. (1887) **20**, 2907.

amin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten. Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach z. B. in der folgenden Weise verfahren, dass man 20 kg des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und diese Lösung mit einer Auflösung von 13 kg salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 Liter Wasser versetzt. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Auch bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure.

Die auf die eine oder andere Weise von β-Säure befreite δ-Säure ist jedoch noch nicht chemisch rein, sondern enthält gewöhnlich noch etwas γ-Säure. Man führt sie daher in die Kalk- oder Barytsalze über und lässt dieselben auskrystallisiren. Durch Zerlegung der auskrystallisirten Salze mit Salzsäure lässt sich die δ-Säure rein abscheiden.

b) Aus Naphtolsulfosäure F. Das D. R.-P. Nr. 43740 enthält folgende Vorschriften.

Man kann entweder z. B. 50 kg F-naphtolsulfosaures Natron und 100 kg Ammoniak (20 Proc.) sechs Stunden auf 250° im Autoclaven erhitzen oder unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäure ausgehend dieselbe mit NaOH und NH_3 erhitzen. Z. B. 33 kg α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Autoclaven mit 25 kg Natronlauge von 40 Proc. zehn Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 kg Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes, in 20 Liter Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weitere zehn Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten. In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten.

Nach A. Weinberg[1]) verfährt man in der Weise, dass man zunächst 100 g α-naphtalindisulfosaures Natron mit 300 g Wasser und 30 g Natronhydrat etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt. Dioxynaphtalin wird hierbei nicht gebildet. Wird der Autoclaveninhalt in Wasser gelöst und angesäuert, so krystallisirt nach kurzem Stehen das Natronsalz der Naphtolsulfosäure, welche nach Weinberg die Constitution $\beta_1\beta_4$ hat, heraus. Die Isolirung dieses Salzes ist jedoch zur Umwandlung in die Naphtylaminsulfosäure nicht nothwendig, sondern man versetzt nach vollendeter Ueberführung der Naphtalindisulfosäure in die Naphtolsulfosäure den Inhalt des Autoclaven mit 25 g Salmiak und erhitzt das Gemenge noch acht Stunden auf 220°. Beim Ansäuern des Reactionsproductes fällt die δ-Säure aus und wird durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig rein erhalten.

Die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure ist schwer in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter in kochendem Wasser (1 : 200)

---

[1]) Ber. (1887) 20, 2907.

löslich und krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in langen, glänzenden, sehr voluminösen, feinen Nadeln oder Prismen. Beim Trocknen auf 100° verliert sie das Krystallwasser unter beträchtlicher Volumenzunahme; die Krystalle zerfallen dabei in zahllose Bruchstücke. Dieselbe sehr charakteristische Erscheinung tritt ein, wenn man β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit einer zu ihrer Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt. Die langen Nadeln der Säure gehen dabei in ein wasserfreies, schweres, sandiges, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver über.

Die Lösungen der Salze fluoresciren rothviolett.

Das Natronsalz ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem jedoch ziemlich schwer (1 : 70) löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, weissen Nädelchen mit 4 Mol. Krystallwasser, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich in heissem, 90 proc. Spiritus leicht auf und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Blättchen mit röthlichblauer Fluorescenz.

Das Kalisalz ist im Gegensatz zum Baryt- oder Natronsalz in Wasser leicht löslich (1 : 40) und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln.

Das Barytsalz ist leicht in heissem, schwer (1 : 400) in kaltem Wasser löslich und krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser.

Das Kalksalz bildet blau fluorescirende Blätter, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält davon 3.75 g in Lösung.

Wird die β-Naphtylamin-δ-sulfosäure mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht eine leicht lösliche Diazoverbindung, welche nach einiger Zeit aus verdünnterer Lösung in gelben Prismen auskrystallisirt; aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich in segmentförmigen Krystallen ab. Wird diese Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht die aus der α-Naphtalindisulfosäure (s. oben) hervorgehende β-Naphtolsulfosäure.

S

2-Naphtylamin-8-sulfosäure: NH_2,

α-Säure, Badische Säure, entsteht neben den drei Isomeren durch Sulfuration von β-Naphtylamin [1].

Darstellung. 20 kg feingepulvertes β-Naphtylamin oder die entsprechende Menge seines Sulfates werden unter Umrühren in 60 kg Schwefelsäure von 96 bis 97 Proc. Monohydrat eingetragen und unter Umrühren auf 100 bis 105° während sechs Stunden erhitzt. Der Kesselinhalt wird sodann in 250 Liter kalten Wassers eingetragen und nach 24 stündigem

[1] Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr 20760. Dahl u. Co., D. R.-P. Nr 29084. Forsling, Ber. (1887) 20, 2100.

Stehen und Erkalten die rohe β-Naphtylaminmonosulfosäure von der Mutterlauge durch Filtration und Abpressen befreit.

Man führt hierauf das Rohproduct in die Natronsalze über und extrahirt dieselben mit 6 Thln. Spiritus von 90 bis 95 Proc. Dabei bleibt das Natronsalz der α-Säure ungelöst zurück.

Aus den Auflösungen ihrer Salze fällt die Säure beim Ansäuern in kleinen, verfilzten, weissen Nadeln. Ihre Lösungen, sowie die ihrer Salze fluoresciren blau.

Die Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren daraus in schönen Krystallen. Sie können ohne Zersetzung auf 180° erhitzt werden.

Kaliumsalz + $^1/_2 H_2O$, sechsseitige Tafeln.

Natriumsalz ist krystallwasserfrei, grosse, dünne Blättchen.

Barynmsalz + $4 H_2O$, lange Säulen; in warmem Wasser leicht löslich; in kaltem 1 : 23.

Calciumsalz + $6 H_2O$, dicke Tafeln.

Naphtylaminpolysulfosäuren.

Von den zahlreichen bekannten Polysulfosäuren der beiden Naphtylamine werden im Folgenden nur die technisch wichtigsten angeführt.

1-Naphtylamin-4-7-disulfosäure: (Strukturformel: Naphthalinring mit NH_2 oben, S links oben, S unten)

(Dahl'sche Säure Nr. III), wird nach D. R.-P. Nr. 41 957 zu etwa zwei Drittel neben einem Drittel der 1-Naphtylamin-4-6-disulfosäure (Säure Nr. II) erhalten, wenn man 1 Thl. fein gemahlene und gesiebte Naphthionsäure langsam in $3^1/_2$ Thle. rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. unter 30° einträgt. Die Reaction ist beendet, wenn nach ca. zwei- bis dreitägiger Einwirkung sechs Tropfen des Säuregemisches, in ca. 10 ccm Wasser eingetragen, nach fünf- bis sechsstündigem Stehen keinen Niederschlag mehr liefern. Hierauf wird das Säuregemenge in die Kalksalze übergeführt und letztere vom Gyps befreit. Das trockene Kalksalz wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Extractionsapparate mit der zehnfachen Menge 85 proc. Alkohols ausgezogen, wobei das Kalksalz der Säure II in Lösung geht, während das Salz der isomeren Säure III zurückbleibt.

Die Säure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3K)_2 + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in grossen Tafeln; das Calciumsalz ist in Alkohol unlöslich.

1-Naphtylamin-4-6-disulfosäure: [Strukturformel: NH₂ in 1, S in 4 und 6]

(Dahl'sche Säure II), entsteht nach D. R.-P. Nr. 41957 in geringerer Menge als die isomere 4-7-Säure bei dem Sulfuriren von Naphthionsäure (s. S. 213).

1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure: [Strukturformel: S, NH₂, S],

auch α-Naphtylamin-ε-disulfosäure genannt, entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-3-8-disulfosäure (s. d.) mit Eisen und Schwefelsäure. Wenn letztere durch Nitriren des Gemenges von 1-5- und 1-6-Naphtalindisulfosäure (nach D. R.-P. Nr. 45776) erhalten worden ist, also noch Nitro-1-5-naphtalindisulfosäure enthält, so entsteht bei der Reduction des Gemenges der Nitronaphtalindisulfosäuren (welches im Wesentlichen aus Nitro-1-5- und Nitro-1-6-naphtalindisulfosäuren besteht) im Wesentlichen ein Gemenge von 1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure und 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure. Dasselbe lässt sich durch die Natronsalze der Säuren trennen. Wird die Lösung dieser Salze bis zur Krystallisation eingedampft, so scheidet sich das Natronsalz der 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure beim Erkalten aus, während das Natronsalz der isomeren Säure in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Salzsäure wird das saure Natronsalz der 1-Naphtylamin-3-8-disulfosäure ausgeschieden. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in langen, prismatischen Krystallen erhalten.

1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure: [Strukturformel: S, NH₂, S]

(α-Naphtylamindisulfosäure S oder δ), wird nach D. R.-P. Nr. 45776 neben der isomeren 3-8-Disulfosäure erhalten und entsteht auch nach dem D. R.-P. Nr. 40571 durch Sulfuriren der α-Naphtylaminmonosulfosäure S.

2-Naphtylamin-3-6-disulfosäure: [Strukturformel: NH₂, S, S]

(Amido-R-säure), wird durch Erhitzen von 2-naphtol-3-6-disulfosaurem Ammoniak mit Ammoniaklösung im Autoclaven dargestellt.

Sie bildet eine in Wasser schwer lösliche, in hellgelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung.

Mit Diazoverbindungen combinirt sie sich zu Farbstoffen.

2-Naphtylamin-6-8-disulfosäure: [Formel: Naphthalinring mit S, S und NH₂]

(Amido-G-säure), wird dargestellt, indem man 2-naphtol-6-8-disulfosaures Ammoniak mit Ammoniaklösung im Autoclaven (40 Atm.) erhitzt.

Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich.

Beim Verschmelzen mit Alkalien geht sie in die technisch wichtige γ-Amidonaphtolsulfosäure über.

2-Naphtylamin-4-7-disulfosäure[1]: [Formel: Naphthalinring mit S, S und NH₂].

entsteht durch Reduction aus der entsprechenden Nitrosäure, welche als Nebenproduct (neben α-Säure) bei dem Nitriren von 1-6-Naphtalindisulfosäure sich bildet.

1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure: [Formel: Naphthalinring mit S, NH₂, S und S],

wurde von H. Koch (D. R.-P. Nr. 56058) durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-3-6-8-trisulfosäure erhalten.

Die Lösung der Säure in Alkalien fluorescirt nicht; die aus ihr dargestellte Diazoverbindung ist farblos.

Beim Verschmelzen mit Alkalien oder Erhitzen mit Natronlauge unter Druck entsteht die 1-Naphtylamin-8-oxy-3-6-disulfosäure (Amidonaphtoldisulfosäure H).

1-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure: [Formel: Naphthalinring mit S, NH₂, S und S],

entsteht durch Reduction der 1-Nitronaphtalin-4-6-8-trisulfosäure.

Die alkalischen Lösungen fluoresciren grün. Die Diazoverbindung ist leicht löslich.

---

[1]) Ber. 23, 77.

2-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure: (Strukturformel: Naphtalinring mit S, NH_2, S, S).

wird durch Erhitzen von 2-naphtol-3-6-8-trisulfosaurem Ammoniak mit Ammoniak im Autoclaven dargestellt. Durch Verschmelzen mit Alkalien entsteht eine Amidonaphtoldisulfosäure (D. R.-P. Nr. 53023).

Naphtolsulfosäuren[1].

Von den beiden Naphtolen und deren Derivaten (Amidonaphtolen und Dioxynaphtalinen) werden zahlreiche Mono-, Di- und Trisulfosäuren dargestellt, welche zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien bei der Fabrikation der künstlichen organischen Farbstoffe gehören. Sie dienen in erster Linie zur Herstellung von Azofarbstoffen.

Die Gewinnung der Naphtolsulfosäuren geschieht entweder durch Sulfuriren von Naphtolen oder durch Ueberführung von Naphtylaminsulfosäuren, Chlornaphtalinsulfosäuren oder Naphtalinpolysulfosäuren in die entsprechenden Naphtolderivate durch Behandeln mit salpetriger Säure, resp. durch Verschmelzen mit Aetzalkalien.

Amidonaphtolsulfosäuren und Dioxynaphtalinsulfosäuren werden durch Verschmelzen von Amido- resp. Oxynaphtalinpolysulfosäuren hergestellt, wobei im Falle, dass Sulfogruppen in α- und β-Stellung vorhanden sind, zunächst die ersteren durch Hydroxylgruppen ersetzt werden.

α-Naphtolsulfosäuren.

Wird α-Naphtol mit 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure von 66° B. bei 50 bis 60° sulfurirt, so entstehen 1-Naphtol-2-monosulfosäure, 1-Naphtol-4-monosulfosäure und dann 1-Naphtol-2-4-disulfosäure. Dieses Gemisch dient zur Darstellung von Martiusgelb (Dinitro-α-naphtol). Mit concentrirter, anhydridhaltiger Schwefelsäure entsteht im Wesentlichen 1-Naptol-2-4-7-trisulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für Naphtolgelb S bildet (vergl. Bender, Ber. **22**, 993).

Für die Azofarbenfabrikation kommen nicht durch Sulfuration von α-Naphtol, sondern aus α-Naphtylaminsulfosäuren und Naphtalinpolysulfosäuren hergestellte α-Naphtolsulfosäuren in Betracht.

---

[1]) Vergl. besonders Heumann, die Anilinfarben etc. II (bearbeitet von P. Friedlaender), S. 556 u. ff.; Tauber und Normann, die Derivate des Naphtalins.

1-Naphtol-4-monosulfosäure NW: (Strukturformel: Naphtalinring mit OH und S), sog. Säure von Nevile und Winther[1]), wird sowohl durch Umkochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure mit 10 proc. Schwefelsäure, als auch durch Verschmelzen von naphthionsaurem Natrium mit Aetznatron[2]) oder Erhitzen von Naphthionsäure oder 1-4-Chlornaphtalinsulfosäure[3]) mit Natronlauge unter Druck technisch dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren wird ein reineres Product erhalten, während sich beim Umkochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure immer etwas rother Farbstoff bildet.

Darstellung. a) Nach D. R.-P. Nr. 46307. 100 kg krystallisirtes Naphthionsalz und 100 kg Natronlauge von 50 Proc. NaOH werden im Autoclaven acht bis zehn Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 Liter heissem Wasser gelöst, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Lösung des α-naphtolsulfosauren Natriums mit Salzsäure neutralisirt. Die Lösung kann nun entweder direct zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α-Naphtolsulfosäure in weissen, krystallinischen Massen abgeschieden.

b) Nach D. R.-P. Nr. 77446. Es werden 8 kg Natronsalz der $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtalinsulfosäure mit 32 kg 25 proc. Natronlauge fünf Stunden im Druckkessel auf 200 bis 220° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Abfiltriren von ausgeschiedener Verunreinigung auf ein Gewicht von 60 kg eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz der 1-Naphtol-4-sulfosäure als wenig gefärbte, krystallinische Masse ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 90 proc. Alkohol kann es völlig rein erhalten werden.

c) Aus diazotirtem Naphthionsalz. 45 kg Naphthionsalz werden in Wasser gelöst, unter Umrühren mit 80 kg Salzsäure versetzt und mit 37.5 kg Nitritlösung von 25 Proc. diazotirt. Man lässt die Diazonaphtalinsulfosäure absetzen, zieht die Lauge ab, wäscht zweimal mit Wasser aus und stellt auf 450 Liter. Andererseits werden ca. 750 Liter Wasser und 37.5 kg Schwefelsäure zum Kochen erhitzt und die Diazoverbindung unter gutem Umrühren allmählich einlaufen gelassen. Die Lösung färbt sich unter starker Gasentwickelung roth, und es bildet sich α-Naphtolsulfosäure (ca. 80 Proc. der Theorie). Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die Lösung mit 46 kg Soda neutralisirt.

Die freie Säure bildet durchsichtige, glänzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln, ihre Lösung wird durch Eisenchlorid blau, beim Erwärmen roth gefärbt. Das Natriumsalz, welches in der Farbentechnik als Ausgangsmaterial für zahlreiche, wichtige Azofarbstoffe

[1]) Ber. (1880) 13, 1949; D. R.-P. Nr. 26012. — [2]) D. R.-P. Nr. 46307. — [3]) D. R.-P. Nr. 77446.

dient, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich; es lässt sich aus concentrirter Lösung aussalzen. Salpetrige Säure liefert eine schwer lösliche Diazoverbindung, welche mit Salpetersäure in Martiusgelb übergeht.

1-Naphtol-5-monosulfosäure C: (OH, S),

wurde von Cleve durch Umkochen der 1-Naphtylamin-5-monosulfosäure zuerst dargestellt. Sie entsteht auch durch Erhitzen von 1,5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron (D. R.-P. Nr. 41934) oder von 1,5-Chlornaphtalinsulfosäure mit 8proc. Natronlauge auf 240 bis 250° (D. R.-P. Nr. 77446).

Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt.

1-Naphtol-8-monosulfosäure S: (OH S),

wird durch Umkochen der Diazoverbindung der nach D. R.-P. Nr. 40571 hergestellten 1-Naphtylamin-8-monosulfosäure dargestellt, wobei sie aber in ihr inneres Anhydrid, das Naphtosulton:

(O—SO_2),

übergeht. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich und scheidet sich ab; aus Benzol krystallisirt es in glänzenden, bei 154° schmelzenden Prismen und siedet bei ca. 360° unter geringer Zersetzung. Durch Alkalien geht es in die Salze der Säure über. Letztere kann man nach D. R.-P. Nr. 74644 auch direct durch Erhitzen der 1-Naphtylamin-8-monosulfosäure mit Wasser auf 180 bis 220° erhalten. Die in Wasser leicht lösliche freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Durch Sulfurirung geht die 1-Naphtol-8-monosulfosäure in 1-Naphtol-4-8-disulfosäure über.

1-Naphtol-3-8-disulfosäure ε: (S OH, S).

Säure von Andresen, wird aus der entsprechenden α-Naphtylamindisulfosäure dargestellt und zwar entweder durch Erhitzen des sauren

Natronsalzes derselben mit 4 Thln. Wasser auf 180° (D. R.-P. Nr. 71494) im Autoclaven oder durch Verkochen der Diazoverbindung (D. R.-P. Nr. 45776 und 52724). Während nach dem ersten Verfahren die Säure selbst entsteht, bildet sich nach dem zweiten zunächst ihr Sulton: $C_{10}H_5\left|\begin{matrix}SO_3H\\SO_2\\O\end{matrix}\right.$, welches erst durch Alkalien in die Salze der Säure übergeht.

Das **Natronsalz** krystallisirt mit 6 Mol. H_2O.

Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure blau.

S OH

1-**Naphtol-4-8-disulfosäure** S(δ): ,

S

Säure von Schöllkopf (entdeckt von Mensching), wird in analoger Weise, wie die vorige Säure, aus der 1-Naphtylamin-4-8-disulfosäure dargestellt (D. R.-P. Nr. 57388, 74644). Ihr Sulton entsteht auch durch Sulfurirung von Naphtosulton (D. R.-P. Nr. 40571). Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blaue Reaction.

OH

1-**Naphtol-3-6-disulfosäure**: ,

S S

Säure von Gürke und Rudolph, wird entweder nach D. R.-P. Nr. 38281 durch Erhitzen von naphtalintrisulfosaurem Natron mit Natronlauge auf 170 bis 180° oder von 1-Naphtylamin-3-6-disulfosäure mit Wasser auf 180° dargestellt. Ihre Lösungen färben sich mit Eisenchlorid blau.

OH

S S

1-**Naphtoltrisulfosäure**: ,

S

entsteht nach D. R.-P. Nr. 10785 als Hauptproduct bei der energischen Sulfurirung von α-Naphtol. Sie wird auch durch Erhitzen von 1-Chlornaphtalin-2-4-7-trisulfosäure mit 3 Thln. 12proc. Natronlauge auf 150° (D. R.-P. Nr. 77996) erhalten.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 10785 werden 10 kg α-Naphtol in 20 kg rauchender Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt unter Erwärmen

auf 40 bis 50° aufgelöst, bis eine Probe mit Wasser kein unverändertes Naphtol abscheidet. Dann werden unter beständigem Rühren während vier Stunden nach und nach 18 kg rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt, wobei die Temperatur der Mischung auf 40 bis 50° erhalten wird. Der Endpunkt der Operation wird in folgender Weise ermittelt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe des Sulfosäuregemisches mit etwa der gleichen Menge Wasser und starker Salpetersäure gelinde erwärmt. Entsteht nach dem Verdünnen mit Wasser ein reichlicher Niederschlag von Dinitronaphtol und nach dem Uebersättigen der filtrirten Flüssigkeit mit Kalihydrat keine oder nur eine geringe Fällung, so ist es erforderlich, durch längeres oder stärkeres Erhitzen die Umwandlung der anfänglich gebildeten Monosulfosäuren in die Trisulfosäure herbeizuführen. Dieselbe Probe ist auch anzuwenden, wenn man an Stelle der angegebenen Menge und Concentration der Schwefelsäure andere Verhältnisse wählt oder Monochlorhydrin anwendet. Die Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Naphtol, die Temperatur und Zeitdauer der Einwirkung sind von dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure abhängig. Die besten Resultate (s. oben) werden bei Anwendung der stark rauchenden Schwefelsäure und eines unter 100° verlaufenden Operationsganges erhalten. Aus dem Reactionsproducte lässt sie sich durch das Barytsalz (flimmernde Blättchen mit 3 Mol. H_2O) isoliren.

Die freie Säure bildet feine Nadeln; das in Wasser leicht lösliche Kalisalz: $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)_3$, krystallisirt gut. Die Säure und ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bereits bei 50° nitrirt. Dabei werden zwei Sulfogruppen durch Nitrogruppen ersetzt. Da die Säure, sowie die daraus erhaltene Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure bei der Oxydation Sulfophtalsäure liefern, so besitzt sie die obige Constitution. Sie ist das Ausgangsmaterial für Naphtolgelb S.

α-Naphtoltrisulfosäure: (Formel: Naphthalinring mit S, OH oben; S links unten, S rechts unten),

wird aus der entsprechenden α-Naphtylamintrisulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 180° (D. R.-P. Nr. 71495) oder Verkochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (D. R.-P. Nr. 56058) dargestellt.

Sie bildet das Ausgangsmaterial für die sog. Chromotropsäure.

β-Naphtolsulfosäuren.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zunächst die unbeständige, mit Diazoverbindungen nicht combinirende 2-Naphtol-1-monosulfosäure[1]) (Tobias, D. R.-P. Nr. 74688), welche durch den länger

[1]) Das Kalksalz dieser Säure kommt unter dem Namen Asaprol oder Abrastol gegen Typhus in den Handel.

dauernden Einfluss überschüssiger Schwefelsäure in ein Gemenge von 2-Naphtol-8-monosulfosäure (Croceïnsäure, Bayer'sche Säure) und 2-Naphtol-6-monosulfosäure (Schäffer'sche Säure) übergeht. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Monosulfosäuren gebildet werden, richtet sich nach den Bedingungen der Sulfurirung. Arbeitet man nach dem bereits im Jahre 1869 von Schäffer[1]) beschriebenen und dann später 1881 in dem Patente Nr. 18027 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. angegebenen Verfahren, indem man 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. β-Naphtol bei der Temperatur eines gelinde erwärmten Wasserbades (also bei ca. 50 bis 60°) so lange zusammenbringt, bis alles Naphtol umgewandelt ist, so entstehen die beiden Säuren etwa zu gleichen Theilen, bei niederer Temperatur (0 bis 20° mehrere Tage) werden grössere Mengen Croceïnsäure, bei höheren Temperaturen, z. B. auf dem kochenden Wasserbade (Dampfbade) werden grössere Mengen der von Schäffer isolirten Säure erhalten. Ebenso tritt die Menge der Bayer'schen Säure zurück, wenn man die Einwirkungsdauer der Schwefelsäure verlängert oder mehr als 2 Thle. Säure anwendet. Unter den letzten Bedingungen (höhere Temperatur, längere Dauer, grössere Menge von Schwefelsäure) entstehen jedoch schon Disulfosäuren des β-Naphtols.

Letztere treten als Hauptproducte auf, wenn man nach dem im D. R.-P. Nr. 3229 beschriebenen Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning β-Naphtol mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 110° erhitzt. Dabei entstehen neben anderen Substanzen (unter anderen der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure) besonders zwei β-Naphtoldisulfosäuren, welche als β-Naphtoldisulfosäure R und β-Naphtoldisulfosäure G (in reiner Form γ-β-Naphtoldisulfosäure genannt) unterschieden werden. Dabei entsteht die G-Säure im Wesentlichen aus der Croceïnsäure, die R-Säure aus der Schäffer'schen Säure. Diese Namen rühren daher, dass die Säure R mit Diazoverbindungen röthere Azofarbstoffe liefert als die Säure G (γ).

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure bilden sich Trisulfosäuren, besonders die 2-Naphtol-3.6.8-trisulfosäure.

In ihrem Verhalten correspondirt die Bayer'sche Säure mit der G-Säure, die Schäffer'sche Säure mit der R-Säure. Dieses zeigt sich schon darin, dass die Salze der ersten beiden Säuren in Wasser, Kochsalzlösung und Alkohol wesentlich leichter löslich sind als die der beiden anderen. Bayer'sche Säure und G-Säure ver-

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. (1869) **106**, 449 ff.; im Auszuge: Ann. (1869) **152**, 296; vergl. Green, Ber. **22**, 723.

einigen sich mit Diazoverbindungen viel schwieriger als Schäffer'sche Säure und R-Säure, und liefern Azofarbstoffe, welche wesentlich gelber sind, als die aus den beiden letzteren Verbindungen erhaltenen. Die Nüancen der Azofarbstoffe aus Bayer'scher Säure und G-Säure sind bei gewissen Combinationen kaum zu unterscheiden. Die R-Säure liefert mit denselben Diazoverbindungen aber stets röthere Farbstoffe als die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure. Auf dem verschiedenen Verhalten der Salze genannter vier Säuren gegen Kochsalzlösung, Alkohol und Diazoverbindungen sind Trennungsmethoden begründet, welche im Grossen zur Ausführung kommen.

Die mit der Croceïnsäure und Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure isomere, ebenfalls technisch dargestellte 2-Naphtol-7-monosulfosäure (β-Naphtolsulfosäure F, δ) wird durch Erhitzen der 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge dargestellt.

Bei der Sulfurirung geht sie in die 2-Naphtol-3-7-disulfosäure (β-Naphtoldisulfosäure F) über.

2-Naphtol-8-monosulfosäure: (S, OH).

Croceïnsäure, Bayer'sche Säure, wird durch vorsichtiges Sulfuriren von β-Naphtol, resp. durch Umlagerung der anfänglich gebildeten 2-Naphtol-1-monosulfosäure dargestellt. Von der dabei gebildeten Schäffer'schen Säure wird sie nach den unten angegebenen Methoden getrennt.

Darstellung. a) Darstellung von Croceïnsäure aus 2-Naphtol-1-monosulfosäure nach D. R.-P. Nr. 33857. Dieselbe beruht darauf, dass die 2-Naphtol-1-monosulfosäure (früher Naphtylschwefelsäure genannt) mit Schwefelsäure bei 0 bis 20° allmählich in Bayer'sche Säure übergeht. Daneben entsteht etwas Schäffer'sche Säure. Man verfährt in folgender Weise. 10 kg getrocknetes und möglichst fein gepulvertes β-Naphtol werden langsam und unter beständigem Umrühren in ca. 20 kg kalt gehaltene concentrirte englische Schwefelsäure eingerührt. Es löst sich anfangs alles Naphtol auf, bald jedoch erstarrt die ganze Mischung unter gelinder Erwärmung zu einer dicken Masse. Die eintretende Erwärmung muss sorgsam gehütet werden, längere Zeit andauernde höhere Temperatur der Mischung begünstigt die Entstehung der Schäffer'schen Sulfosäure, wogegen vorübergehende geringe Steigerung der Temperatur über 20° auf kurze Zeit dem guten Verlauf der Reaction keinen Abbruch thut. Die dicke Masse, welche in diesem Anfangsstadium neben 2-Naphtol-1-sulfosäure nur Spuren von Croceïnsäure enthält, wird nun unter öfterem Umrühren in geschlossenen Gefässen stehen gelassen und durch tägliche Probenahme der Verlauf der Umwandlung controlirt. Die Proben werden mit circa dem gleichen Volumen Wasser gelöst und längere Zeit gekocht, wodurch, so lange 2-Naphtol-1-sulfosäure noch vorhanden ist, eine Abscheidung von Naphtol

erfolgt. Die Umwandlung in die Sulfosäure ist vollendet, sobald eine Abscheidung von Naphtol bei dem obigen Probiren nicht mehr stattfindet, und kann man die hierzu nöthige Zeit durchschnittlich auf circa sieben Tage bemessen; während dessen ist die Mischung ganz dünnflüssig geworden. Zur Trennung dieser so gebildeten Sulfosäure des β-Naphtols von der im geringen Maasse mit entstandenen Schäffer'schen Sulfosäure werden dieselben in ihre Bleisalze übergeführt und die durch Eindampfen, bezw. Erkalten erhaltenen krystallisirbaren Salze der Schäffer'schen Sulfosäure durch Filtration von der im Filtrat bleibenden Sulfosäure getrennt.

b) Darstellung und Trennung der Schäffer'schen und Bayer'schen Säuren. 1 Thl. trockenes und fein gemahlenes β-Naphtol wird in 2 Thle. gewöhnliche, etwas vorgewärmte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Bei grösseren Ansätzen erwärmt sich die Mischung von selbst. Die Sulfuration wird am besten bei 50 bis 60° vorgenommen. Das β-Naphtol geht schnell in das Gemenge der Sulfosäuren über, hierauf giesst man in Wasser und scheidet mit Kalkmilch die überschüssige Schwefelsäure als Gyps ab. Die Kalksalze der beiden Sulfosäuren bleiben in der Lösung und werden durch Soda in die Natronsalze umgesetzt. Hierbei wird ein Gemenge der sauren Natronsalze der beiden Säuren von der Formel $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$ erhalten, welches sich nach verschiedenen Methoden in die Salze der beiden einzelnen Monosulfosäuren zerlegen lässt.

α) Trennung durch Alkohol. Diese Methode ist sehr geeignet, um beide Säuren in reinem Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Lösung der sauren Salze mit so viel Natronlauge versetzt, dass gerade die neutralen Salze entstehen, und dann zur Trockne gedampft. Das erhaltene Gemenge der neutralen Salze wird sodann mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 90 Proc. gekocht und heiss filtrirt. Dabei geht das neutrale Natronsalz der Bayer'schen Säure in Lösung, während das neutrale Salz der Schäffer'schen Säure ungelöst bleibt. Aus der spirituösen Lösung scheidet sich das neutrale Salz der Bayer'schen Säure in grossen Krystallen ab, welche 2 Mol. Krystallalkohol enthalten.

β) Trennung der naphtolmonosulfosauren Salze durch Wasser. Das Verfahren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren in Wasser. Zu diesem Zwecke werden mehrere Methoden angegeben.

1. Das Gemisch von β-Naphtol und Schwefelsäure wird in 10 Thle. Wasser gegossen, die Lösung mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt etc., neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird dann so lange eingedampft, als das Salz der Schäffer'schen Sulfosäure sich in Form eines Niederschlages abscheidet, welches alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salz der Croceïnsäure getrennt wird. In dieser Weise können vier Fünftel der noch vorhandenen Schäffer'schen Säure entfernt werden.

2. Das Sulfurirungsproduct wird mit 2 Thln. Wasser verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Pottasche, in der Kälte neutralisirt. Sobald Neutralisation eingetreten ist, haben sich vier Fünftel bis fünf Sechstel der Schäffer'schen Säure als Alkalisalz in der Form eines weissen krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne Weiteres von dem in Lösung bleibenden Sulfosalze getrennt.

3. Das Sulfurirungsproduct wird mit 3 Thln. Wasser und mit zwei Dritteln derjenigen Menge Alkali versetzt, welche nöthig wäre, um das Ganze

neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich vier Fünftel der Schäffer'schen Säure als Alkalisalz aus.

γ) Trennung durch fractionirte Farbstoffbildung. Die beiden β-Naphtolmonosulfosäuren unterscheiden sich sehr erheblich dadurch von einander, dass sie sich gegen einige Diazoverbindungen ungleich verhalten. Während z. B. Diazoxylol selbst in verdünnter Lösung sich bei Gegenwart von Ammoniak mit der β-Naphtolmonosulfosäure von Schäffer combinirt und einen Azofarbstoff liefert, wird die isomere Säure von Bayer nach einer Beobachtung von S. Pfaff durch Diazoxylol nicht angegriffen. Dagegen verbindet sich die letztere Säure mit Diazoxylol, wenn man in concentrirten Lösungen arbeitet (G. Schultz). Es kann dieses Verfahren daher benutzt werden, um aus einem Gemenge beider Säuren die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure auszufällen.

Genauere Vorschriften finden sich über dieses Verfahren in den Patenten Nr. 26231 und 30077.

Die freie Säure ist in fester Form nicht bekannt. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben Nitrokörper. Durch schmelzendes Kali entsteht ein bei 175° schmelzendes Dioxynaphtalin. Mit Diazoverbindungen liefert die Säure Azofarbstoffe. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Diazoxylol, mit welchem es sich nur in concentrirter und nicht in verdünnter Lösung verbindet [G. Schultz[1])]. Der mit Diazoazobenzolmonosulfosäure erzeugte Farbstoff kommt als Croceïnscharlach oder Ponceau 4RB in den Handel.

Die Säure bildet neutrale und basische Salze[2]). Das neutrale Natronsalz: $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, wird, wie oben erwähnt wurde, durch Behandeln des rohen, neutralen Kalksalzes mit Soda oder auch durch Versetzen einer Lösung des basischen Salzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Das basische Natronsalz: $C_{10}H_6(ONa)SO_3Na$ (in Patent Nr. 18027 als neutrales Natronsalz bezeichnet), ist dadurch scharf charakterisirt, dass es aus Alkohol mit 2 Mol. Krystallalkohol in zu grösseren Kugeln vereinigten, radial gruppirten Nadeln anschiesst. Es ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst beim Liegen an der Luft. — Die Kaliumsalze verhalten sich ganz analog den Natronsalzen. — Die neutralen und basischen Baryt- und Kalksalze sind sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das neutrale Zinksalz: $(C_{10}H_7O.SO_3)_2Zn + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. — Das neutrale Bleisalz: $(C_{10}H_7.O.SO_3)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in glänzenden Rhomboëdern. Ausserdem sind einige basische Bleisalze bekannt.

2-Naphtol-6-sulfosäure: [Naphtalinring mit OH in 2- und S in 6-Stellung],

Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure[3]), deren Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt in kleinen, blätterigen, nicht zerfliesslichen

[1]) Ber. (1884) 17, 461. — [2]) Claus u. Volz, Ber. (1885) 18, 3155. — [3]) Schäffer, Journ. pr. Chem. (1869) 106, 449; Ann (1869) 152, 296. Ueber die Constitution vergl. Ber. (1882) 15, 321.

Krystallen, welche bei 125° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach grün; beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht ein bei *215°* schmelzendes Dioxynaphtalin. Lässt man salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure auf das Natronsalz der Säure einwirken, so färbt sich die Lösung kirschroth, und es scheiden sich bei genügender Concentration glänzende braune Blättchen aus, die sich in Wasser mit schön rother Farbe auflösen. Die Lösung dieser Körper erleidet beim Kochen Zersetzung, wobei ein brauner Farbstoff entsteht. Salpetrige Säure liefert Nitrosonaphtolsulfosäure.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln oder Blätter, welche leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Kalksalz: $[C_{10}H_6(OH)SO_3]_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Blättchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3.34 Thle. Salz. Das Natronsalz: $C_{10}H_7NaSO_4$, krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in seideglänzenden Blättchen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. 100 Thle. Wasser von 80° lösen 30.14 Thle., von 14° 1.73 Thle. und von 11.5° 1.45 Thle. Salz. Das Barytsalz: $C_{20}H_{14}S_2O_8Ba$, krystallisirt mit 6 Mol. H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0.65 Thle. trockenes Salz. Das Aluminiumsalz, Alumnol genannt, findet gegen Hautkrankheiten Anwendung.

2-Naphtol-7-monosulfosäure: [Strukturformel: Naphtalinring mit S (links oben) und OH (rechts oben)],

β-Naphtolsulfosäure F (resp. *δ*) genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 42112 durch Erhitzen von 2-7-Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 42112. 100 kg *α*-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50proc. Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° C. erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgiebt, oder bis die Menge des aus einer von schwefliger Säure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffs der angewandten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in ca. 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die schweflige Säure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus.

Bei diesem Verfahren kann die Menge des Alkalis und die Temperatur bedeutend variiren. Man kann mit gleichem Erfolge im geschlossenen Gefässe (Autoclaven) wie im offenen arbeiten, da die Bildung der F-Säure nicht bedingt ist vom Druck oder der Gegenwart von Wasser, sondern wesentlich von der Temperatur, welche 300° C. nicht überschreiten soll. Ferner kann das Natronhydrat durch Kalihydrat und das Natriumsalz der

Sulfosäure durch andere Salze ersetzt werden: wichtig ist nur die Unterbrechung der Operation bei den gegebenen Endreactionen.

Wird an Stelle von α-Naphtalindisulfosäure das rohe Gemenge von 2-6- und 2-7-Naphtalindisulfosäure angewendet, welches bei der Sulfuration des Naphtalins entsteht, so bildet sich neben der F-Säure Schäffer'sche Säure. Beide Säuren lassen sich nach D. R.-P. Nr. 45221 durch die Natronsalze trennen.

Beispiel: 130 kg des Rohgemisches der beim Sulfuriren von Naphtalin entstehenden Disulfosäuren werden mit 35 kg Natronhydrat, 180 Liter Wasser und 40 kg Kochsalz im Autoclaven 16 Stunden auf 240 bis 270° C. erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt, sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-F-monosulfosaure Natron.

Oder es wird das wie oben erhaltene Reactionsproduct in 500 Liter Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Die freie Säure, welche besonders zur Darstellung der Naphtylaminsulfosäure F und der Naphtoldisulfosäure F dient, krystallisirt aus Salzsäure in bei 89° schmelzenden Nadeln. Ihr Natriumsalz: $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases} + 2^1/_2 H_2O$, bildet grosse Blätter. Es ist in 12 Thln. Wasser bei 15° löslich. Aus seinen Lösungen lässt es sich mit Kochsalz abscheiden.

2-Naphtol-6-8-disulfosäure: [Strukturformel: Naphtalinring mit S oben, OH rechts und S links unten].

Diese, als β-Naphtoldisulfosäure G (γ) bezeichnete Verbindung entsteht neben der isomeren β-Naphtoldisulfosäure R beim Erhitzen von β-Naphtol mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure auf ca. 110°. Sie wird am besten durch längeres Sulfuriren von β-Naphtol bei niederer Temperatur aus der anfänglich gebildeten Croceinsäure (neben Schäffer'scher Säure) dargestellt.

Darstellung nach D. R.-P. Nr. 36491.

a) 1 Thl. fein gepulvertes Naphtol wird in 5 Thle. auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 66° B. eingerührt und die Temperatur alsdann circa 36 Stunden auf 60° gesteigert, wodurch das Hauptproduct β-Naphtol-γ-disulfosäure, welche sich in der Schmelze ausscheidet, entsteht, als Nebenproduct tritt fast ausschliesslich die Schäffer'sche Monosulfosäure auf.

b) 1 Thl. β-Naphtol wird in 4 Thle. Schwefelsäure von 66° B. eingerührt, wobei die Temperatur auf 50 bis 60° C. steigt. Die Schmelze wird

etwa 48 Stunden auf 60° gehalten oder acht bis zehn Tage bei 20° C. sich selbst überlassen. Die Trennung der entstandenen Sulfosäuren kann durch Auseinanderkrystallisiren ihrer Salze bewerkstelligt werden. Dazu eignen sich besonders die Baryt-, Natron- und Kalisalze, weil die Baryt- und Natronsalze der verunreinigenden Säuren schwerer und die entsprechenden Salze der γ-Säure leichter löslich sind, während es sich beim Kalisalz umgekehrt verhält.

c) In vielen Fällen, namentlich bei darauf folgender Verwendung der γ-Säure zur Darstellung von Azofarbstoffen, ist es zweckmässiger, die Trennung durch fractionirte Fällung mit Diazoverbindungen zu vollziehen. Zu diesem Zwecke wird in der alkalisch gehaltenen Lösung der aus der Rohsulfurirung in bekannter Weise erhaltenen Natronsalze die Menge der die γ-Disulfosäure begleitenden Naphtolsulfosäuren mit einer Lösung von salzsaurem Diazo-α-naphtalin von bekanntem Gehalte titrirt, was durch den Umstand ermöglicht wird, dass die γ-Disulfosäure im Gegensatz zu den anderen begleitenden Säuren mit genannter Diazoverbindung nicht sofort Farbstoff bildet. Entsprechend dem Ergebniss der Titrirungen werden nunmehr die begleitenden Naphtolsulfosäuren durch die äquivalente Menge irgend einer Diazoverbindung, wozu sich Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe: Diazobenzol, Diazotoluol, Diazoxylol etc. besonders gut eignen, ausgefällt. Die Farbstoffe werden eventuell nach Ausfällung mit Kochsalz abfiltrirt. Das Filtrat enthält das reine Natriumsalz der γ-Disulfosäure.

Die freie Säure ist sehr hygroskopisch. Ihre Salze sind löslicher als die entsprechenden Verbindungen der R-Säure und Schäffer'schen Säure (s. oben), mit Ausnahme des Kaliumsalzes. Ihr Verhalten gegen Diazoverbindungen ist analog dem der Croceïnsäure. Mit Ammoniak liefert sie unter Druck eine Naphtylamindisulfosäure, welche beim Verschmelzen mit Aetznatron in Amidonaphtolsulfosäure γ übergeht.

2-Naphtol-3-6-disulfosäure R: OH, S, S.

entsteht durch Sulfuration von Schäffer'scher β-Naphtolmonosulfosäure und neben G-Säure beim Sulfuriren von β-Naphtol bei circa 120°. Von der G-Säure wird sie durch Alkohol oder Kochsalzlösung getrennt, da ihr Natronsalz hierin schwer löslich ist[1].

Darstellung und Trennung der β-Naphtoldisulfosäuren R und G.

1. 1 Thl. β-Naphtol wird nach Griess mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher starker oder besser rauchender Schwefelsäure so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis sich in der entstandenen braunen Lösung kein unverändertes β-Naphtol mehr nachweisen lässt. Das erhaltene Gemenge von Säuren wird sodann mit genügend Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit kohlen-

[1]) 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,65 g R-Salz und 23,5 g G-Salz, bei 60° 2,9 g R-Salz und 35 g G-Salz. — 100 ccm Kochsalzlösung (20 Proc.) lösen 2,75 g R-Salz und 14,5 g G-Salz.

säurem Baryt neutralisirt und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz der 2-Naphtol-6-monosulfosäure in weissen, glänzenden Blättchen ab. Die Lösung, welche die Barytsalze der beiden Disulfosäuren enthält, wird mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, bis sie beim Erkalten zu einer gallertartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Masse erstarrt. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so geht das Salz der β-Naphtol-G-disulfosäure in Lösung, während der β-naphtol-R-disulfosaure Baryt grösstentheils zurückbleibt. Die freien Säuren werden erhalten, indem man aus den Barytsalzen den Baryt gerade mit Schwefelsäure ausfällt, filtrirt, die Lösung bis fast zur Trockne dampft und im Exsiccator stehen lässt. Nach einiger Zeit krystallisiren die Säuren in weissen, zerfliesslichen Nadeln aus.

2. Nach der Methode D. R.-P. Nr. 3229 werden 10 kg β-Naphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt, die Sulfosäuren und Schwefelsäure werden in die Kalksalze verwandelt, vom Gyps abfiltrirt und aus den Kalksalzen der Disulfosäuren mit Soda die Natronsalze dargestellt. Zur Trennung der Salze der beiden Disulfosäuren digerirt man das Gemenge mit 3 bis 4 Thln. Spiritus von 80 bis 90° Tralles. Hierbei bleibt das Salz der β-Naphtol-R-disulfosäure (Salz R) ungelöst, während das Natronsalz der β-Naphtol-G-disulfosäure (Salz G) in Lösung geht.

3. **Verfahren zur Trennung eines Gemisches von β-Naphtoldisulfosäuren** (D. R.-P. Nr. 33916 der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel, Lindenau-Leipzig, vom 19. April 1884 ab). 100 kg β-Naphtol werden schnell in 400 kg concentrirte Schwefelsäure, welche 125° C. heiss ist, eingetragen, die Temperatur wird fünf bis sechs Stunden auf 125 bis 126° C. gehalten, dann wird die Masse in heissem Wasser gelöst und mit Soda neutralisirt; hierauf sättigt man die erhaltene Lösung mit Kochsalz und lässt erkalten; es krystallisirt dasjenige Salz heraus, welches beim Combiniren mit Diazoverbindungen hauptsächlich die blauer nuancirten Farbstoffe liefert, während ein Salz in Lösung bleibt, welches gelbere Farbentöne giebt. Man wäscht noch mit concentrirtem Salzwasser nach, bis die Lösung fast farblos abläuft, und verarbeitet nun die erhaltenen Producte direct auf Azofarben. Anstatt mit Soda kann man natürlich die Sulfosäuren auch mit Aetznatron neutralisiren; gleich gute Resultate wie mit den Natronsalzen erhält man auch beim Arbeiten mit den Kalksalzen; die Trennung mittelst Kochsalzes lässt sich sowohl bei den sauren, als auch bei den neutralen Salzen anwenden.

Die Säure bildet weisse, seideglänzende, an der Luft zerfliessliche Nadeln. Sie ist in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das Baryumsalz: $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2Ba + 6H_2O$, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, fast unlöslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln. Das Natriumsalz (R-Salz) bildet Warzen, die sehr leicht in Wasser löslich sind. In Alkohol, selbst in sehr verdünntem, ist es nur sehr wenig löslich.

2-Naphtol-3-7-disulfosäure F (δ): OH S S

wird nach D. R.-P. Nr. 44079 durch Sulfuriren von β-Naphtolmonosulfosäure F dargestellt.

Darstellung. 50 kg F-naphtolmonosulfosaures Natron werden in 100 kg 66 proc. Schwefelsäure bei 120 bis 140° C. eingetragen und die Temperatur so lange auf ca. 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsproductes mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Die Operation dauert etwa 12 Stunden.

Statt der 66 proc. Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden.

Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ähnlich wirkender Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat etc.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schneller beendet.

Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalksalz mittelst Soda in das Natriumsalz verwandelt.

Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden.

Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene, gelblichweisse Barytsalz ab. Die Säuren des D. R.-P. Nr. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht.

Gegenüber der R-Säure des D. R.-P. Nr. 3229 weist die δ-Säure dieselben Unterschiede auf, wie die F-Naphtolmonosulfosäure gegenüber der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure.

Mit Diazonaphtalin und δ-Säure z. B. erhält man einen violetten, krystallinischen Niederschlag, während Diazonaphtalin mit R-Säure einen braunrothen, voluminösen Niederschlag liefert.

Ferner ist das Baryumsalz der δ-Säure in der 185 fachen Menge kochenden Wassers löslich und krystallisirt in kleinen Prismen von der Zusammensetzung:

$$C_{10}H_5 \begin{cases} OH \\ (SO_3)_2Ba \end{cases} + 2^1/_2 H_2O,$$

während das Baryumsalz der R-Säure sich in 12 Thln. kochenden Wassers löst und mit $6 H_2O$ krystallisirt.

Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, deren Farbtöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe sind.

2-Naphtol-3-6-8-trisulfosäure: [Formelbild: Naphtalinring mit S, S, S und OH].

wird durch Sulfuration von R- und G-Säure erhalten.

Darstellung. 1. Man trägt nach D. R.-P. Nr. 22038 1 Thl. β-Naphtol in 4 bis 5 Thle. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3 bei 140 bis 150°

ein und erhalt das Gemisch so lange auf dieser Temperatur, bis eine Probe der Reactionsmasse mit Ammoniak eine Losung von rein gruner Fluorescenz und mit Diazoxylol in alkalischer Losung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das Natriumsalz der Saure dargestellt.

2. Nach Levinstein[1]) wird 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. englischer Schwefelsaure bei 70 bis 80° sulfurirt und so eine Monosulfosaure dargestellt. In das Gemenge dieser mit Schwefelsaure werden 2 Thle. Schwefelsaure eingetragen und langere Zeit auf 120° erhitzt. Dabei entstehen Disulfosauren. Nun fügt man 2 Thle. rauchende Schwefelsaure von 40 Proc. Anhydridgehalt hinzu und erwarmt langere Zeit auf 150°. Auf diese Weise vermeidet man eine grössere Zerstörung des Naphtols und erhält befriedigende Ausbeute an Trisulfosaure.

Dioxynaphtalinsulfosäuren.

Dioxynaphtalinsulfosäure S: (Naphtalinring mit OH OH oben, S unten).

wird nach D. R.-P. Nr. 67829 durch Verschmelzen von α-Naphtoldisulfosäure (Schöllkopf) mit Aetznatron[2]) bei ca. 250° oder durch Erhitzen dieser Säure mit Natronlauge unter Druck dargestellt. Sie wird auch nach D. R.-P. Nr. 75962 (Cassella u. Co.) durch Erhitzen von 1.8-Diamidonaphtalin-4-monosulfosäure mit Kalkmilch unter Druck auf ca. 230° dargestellt.

Die freie Säure bildet weisse Krystalle, das saure Natronsalz weisse, seidenglänzende Blättchen.

Sie dient zur Herstellung einiger sehr werthvoller Azofarbstoffe.

Dioxynaphtalinsulfosäure R[3]): (Naphtalinring mit S links, OH OH rechts).

wird nach D. R.-P. Nr. 57525 (Badische Anilin- u. Sodafabrik) durch Verschmelzen von β-Naphtoldisulfosäure R mit Alkalien bei 240 bis 280° dargestellt.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in farblosen Blättchen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt.

---

[1]) Ber. (1883) 16, 462. — [2]) Vergl. L. Paul, Zeitschr. angew. Chem. 1896, Heft 20. — [3]) Friedländer u. Zakrzewski, Ber. (1894) 27, 761.

Durch Erhitzen der Säure mit Mineralsäuren unter Druck oder mit Alkalien auf ca. 300° wird 2.3-Dioxynaphtalin gebildet.

Die Säure dient zur Herstellung von Beizenfarbstoffen.

1.8-Dioxynaphtalin-4.6-disulfosäure: OH OH; S, S.

wird nach dem Engl. Pat. Nr. 1641 vom Jahre 1894 durch Verschmelzen von 1-Naphtol-4.6.8-trisulfosäure bei 170° dargestellt. Alkalische Lösungen der Säure fluoresciren blau. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze grün.

Die Säure dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Chromotropsäure: OH OH; S, S.

wird nach D. R.-P. Nr. 67563 durch Verschmelzen von α-Naphtoltrisulfosäure dargestellt. Sie entsteht auch durch Erhitzen von 1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure, resp. Amidonaphtoldisulfosäure H (s. d.) mit Natronlauge (D. R.-P. Nr. 68721), oder durch Erhitzen von 1-8-Diamido-3-6-disulfosäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien (D. R.-P. Nr. 69190, 75153).

Sie combinirt sich mit 1 und 2 Mol. Diazoverbindung zu Farbstoffen, welche mit Metallbeizen charakteristische Lacke liefern.

Amidonaphtolsulfosäuren.

1-8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure: OH NH_2; S.

wird nach D. R.-P. Nr. 75317 durch Verschmelzen von α-Naphtylamindisulfosäure S (S. 214) mit Kali erhalten.

Darstellung. 1 Thl. α-naphtylamin-δ-disulfosaures Natrium wird mit 4 bis 5 Thln. Kali und 1 Thl. Wasser in offenen oder geschlossenen Gefässen bei 200° C. nicht übersteigender Temperatur so lange erhitzt, bis die Schmelze klar und dünnflüssig geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe die für die neue Säure charakteristische blaulichgrüne Fluorescenz

zeigt. Die Schmelze wird hierauf in die doppelte Menge Wasser gedrückt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Die äusserst schwer lösliche Amidonaphtolsulfosäure krystallisirt bereits in der Wärme fast quantitativ in langen Nadeln aus und kann direct zur Farbstofffabrikation verwendet werden.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen in langen Nadeln auskrystallisirt. Ihre alkalische Lösung zeigt eine intensiv bläulichgrüne Fluorescenz. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr leicht reducirt. Beim Verschmelzen mit Alkalien über 200° geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_3-monosulfosäure über.

2-8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure: (OH, NH_2, S),

wird nach D. R.-P. Nr. 53076 durch Verschmelzen von β-Naphtylamin-γ-disulfosäure mit Aetznatron erhalten.

Nach dem Verfahren der P. A. C. Nr. 3063 werden 36 Thle. Amido-G-säure mit 30 Thln. Aetznatron und 36 Thln. Wasser im Druckkessel sechs Stunden auf 185° erhitzt.

Sie ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Alkalisalze lösen sich leicht mit blauer Fluorescenz. Mit Eisenchlorid entsteht eine schmutzig bordeauxrothe, mit Chlorkalk eine dunkelrothbraune Färbung. Salpetrige Säure liefert eine gelbe Diazoverbindung.

Diazoverbindungen geben mit der Säure zwei Reihen verschiedener Monoazofarbstoffe, je nachdem die Combination sauer oder alkalisch vorgenommen wird. Die durch alkalische Combination erhaltenen Azofarbstoffe lassen sich auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen zu anders gefärbten Azofarbstoffen combiniren (entwickeln).

Zwei Molecüle einer Diazoverbindung lassen sich mit der Säure nicht vereinigen.

1-2-Amidonaphtol-6-sulfosäure: (NH_2, OH, S).

wird durch Reduction der aus Schäffer'scher Säure hergestellten Nitrosoverbindung dargestellt und bildet lange, weisse Nadeln.

Das mit $2\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirende Natronsalz kommt als photographischer Entwickler unter dem Namen Eikonogen in den Handel (Andresen).

2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure R: S, NH_2, OH.

wird nach D. R.-P. Nr. 53076 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) durch Verschmelzen der 2-Amido-3-6-disulfosäure R mit Alkalien bei ca. 240° dargestellt.

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Lösungen der neutralen Salze fluoresciren violett. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelblaue Färbung. Wird die Säure mit verdünnter Mineralsäure unter Druck auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht 2.3-Dioxynaphtalin.

2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure: S, NH_2, OH.

entsteht nach P.-A. B 14154 (versagt) durch Verschmelzen von 2-Amidonaphtalin-5.7-disulfosäure mit Alkalien bei ca. 180°.

Sie bildet ein hellgraues, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver. Ihre Alkalisalze sind in Wasser mit blauer Fluorescenz löslich. Die Säure lässt sich mit Diazoverbindungen combiniren.

1.8-Amidonaphtoldisulfosäure B: OH NH_2, S, S,

des Farbwerkes Mühlheim wird durch Sulfuriren von 1.8-Amidonaphtol-3-sulfosäure (vgl. P.-A. F 8626) dargestellt. Sie dient zur Herstellung von substantiven primären Disazofarbstoffen. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure.

1.8-Amidonaphtol-2-4-disulfosäure 2S: OH NH_2, S, S.

wird durch Verschmelzen der 1-Naphtylamin-2-4-8-trisulfosäure, resp. dessen Anhydrids (Naphtsultamdisulfosäure S) mit Alkalien bei ca. 180 bis 190° erhalten (D. R.-P. Nr. 80668, vgl. D. R.-P. Nr. 77703, 79566).

Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet weisse, verfilzte Nadeln. Verdünnte alkalische Lösungen fluoresciren grün.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der sauren Salze eine blaue bis dunkelgrüne Färbung.

Die Säure lässt sich nur mit einem Molekül einer Diazoverbindung combiniren.

2-Amido-8-naphtol-3.6-disulfosäure 2R: (Formel: OH, NH_2, S, S).

wird nach D. R.-P. Nr. 53023 durch Verschmelzen der 2-Naphtylamin-3.6.8-trisulfosäure (s. S. 216) mit Alkalien bei 200 bis 260° dargestellt. Die freie Säure und ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen der sauren Salze besitzen eine violettblaue Fluorescenz, welche durch Alkalien in Blaugrün umschlägt.

Die Säure dient zur Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe (Columbiaschwarz).

1-8-Amidonaphtol-3-6-disulfosäure H: (Formel: OH, NH_2, S, S).

wird durch Einwirkung von Aetznatron bei 180° auf die 1-Naphtylamin-3-6-8-trisulfosäure (D. R.-P. Nr. 69722), resp. die aus ihr gebildete Naphtsultam-3-6-disulfosäure: (Formel: SO_2, NH, S, S)

(D. R.-P. Nr. 80668) dargestellt. Sie kann auch nach D. R.-P. Nr. 67062 durch Erhitzen von Diamidonaphtalindisulfosäure (aus der α-Naphtalindisulfosäure) mit verdünnter Schwefelsäure auf 110 bis 120° erhalten werden.

Das saure Natriumsalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet weisse, asbestartig verfilzte Nädelchen. Seine wässerige Lösung fluorescirt blauroth. Salpetrige Säure giebt eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, welche durch Alkalien violett gefärbt wird.

Die Säure liefert mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Azofarbstoffen, je nachdem die Combination sauer oder alkalisch (resp. essigsauer) vorgenommen wird. Sie combinirt auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung.

1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure K: [Strukturformel: OH, NH_2, S, S],

wird durch Verschmelzen der 1-Amido-4.6.8-naphtalintrisulfosäure (P.-A. K 11 104, Engl. Pat. Nr. 515 vom Jahre 1894) mit Aetzalkalien dargestellt. Ihre Eigenschaften (vgl. D. R.-P. Nr. 80741) sind ähnlich der oben beschriebenen H-Säure.

Naphtylendiaminsulfosäuren.

Von den zahlreichen bekannten Diamidonaphtalinmonosulfosäuren und Diamidonaphtalindisulfosäuren kommen technisch folgende in Betracht.

1.3-Diamidonaphtalin-6-sulfosäure: [Strukturformel: NH_2, NH_2, S],

wird nach D. R.-P. Nr. 89061 durch Erhitzen von 1-Amidonaphtalin-3.6-disulfosäure oder 1-Naphtol-3.6-disulfosäure mit Ammoniak bei 160 bis 180° dargestellt. Die Reaction geht sehr glatt. Die Säure, welche zur Herstellung von substantiven Farbstoffen dient, bildet in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliche Nadeln.

1.4-Diamidonaphtalin-6-monosulfosäure: [Strukturformel: NH_2, NH_2, S].

Diese Verbindung ist nur in Form ihrer Acetylverbindungen:

[Strukturformel: $NH.CO.CH_3$, S, NH_2] und [Strukturformel: NH_2, S, $NH.CO.CH_3$]

(in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln) bekannt, welche entstehen, wenn man nach D. R.-P. Nr. 74177 die 1.6- resp. die 1.7-Naphtylaminsulfosäure (siehe S. 204 und 205) acetylirt, nitrirt und dann reducirt.

1.5-Naphtylendiamin-3-7-disulfosäure: (Structure: naphthalene ring with NH_2, S, S, NH_2),

wird nach D. R.-P. Nr. 61174 durch Nitriren von 3.7-Naphtalindisulfosäure und Reduction der erhaltenen Dinitronaphtalindisulfosäure dargestellt.

Sie bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallblättchen. Die mit salpetriger Säure hergestellte Tetrazoverbindung ist in Wasser unlöslich. Sie combinirt sich mit Diazoverbindungen.

Wird viel als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe benutzt (Diamingoldgelb nach P.-A. C 3641, Naphtylenviolett nach D. R.-P. Nr. 62075).

Alkohole.

o-Chlorbenzylalkohol: (Structure: benzene ring with $CH_2.OH$ and Cl),

wird nach dem Engl. P. Nr. 11259 vom Jahre 1898 als Nebenproduct bei der Herstellung von *o*-Nitrobenzylalkohol nach D. R.-P. Nr. 104306 gewonnen und bildet bei 72° schmelzende Krystalle. Er geht durch Oxydation in *o*-Chlorbenzaldehyd über.

o-Nitrobenzylalkohol: (Structure: benzene ring with $CH_2.OH$ and NO_2),

wird aus *o*-Nitrobenzylchlorid direct durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium am Rückflusskühler oder durch Ueberführung in Ester des Nitrobenzylalkohols (durch Kochen mit essigsaurem oder benzoësaurem Natrium) und Zerlegung dieser Ester mit Schwefelsäure oder Alkalien erhalten.

Darstellung. Nach Söderbaum und Widmann[1]) werden 10 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässerter Pottasche und 150 ccm Wasser vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisirtem *o*-Nitrobenzylalkohol, welcher abfiltrirt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt wird.

---

[1]) Ber. (1892) 25, 3290.

In der Technik verfährt man nach D. R.-P. Nr. 48722 (s. *o*-Nitrobenzaldehyd) und 104360. Nach ersterem geht man von reinem *o*-Nitrobenzylchlorid aus, führt dieses in Ester über und verseift letztere zum Alkohol. Das Patent Nr. 104360 geht von dem Chlorirungsproduct des *o*-Nitrotoluols aus, welches im Wesentlichen aus *o*-Nitrobenzylchlorid, *o*-Chlorbenzylchlorid, *o*-Chlortoluol und unverändertem *o*-Nitrotoluol besteht, führt die Chloride durch die Ester hindurch in die Alkohole über und trennt den *o*-Chlorbenzylalkohol, das *o*-Chlortoluol und das *o*-Nitrotoluol vom *o*-Nitrobenzylalkohol durch Destillation im Wasserdampfstrome.

Ueber die Verseifung der Ester berichten Paal und Bodewig[1]).

a) Aus dem Acetat. Man wendet am besten verdünnte Schwefelsäure an. Geht man von dem Rohproducte aus, welches durch acht- bis zehnstündiges Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Natron erhalten wird, so wird zu dessen Verseifung 1 Thl. dieses Rohproductes mit einer Mischung von 2½ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Wasser während drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Alkohol mit Aether ausgezogen.

b) Aus dem Benzoat wird der Alkohol durch Schütteln mit alkoholischem Kali dargestellt.

Der *o*-Nitrobenzylalkohol krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, bei 71 bis 74⁰ schmelzenden Nadeln.

o-Nitrobenzylacetat: $C_6H_4(CH_2.O.CO.CH_3)(NO_2)$ [Benzolring mit $CH_2.O.CO.CH_3$ und NO_2 in ortho-Stellung],

wird durch acht- bis zehnstündiges Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Thl.) mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von essigsaurem Natron (1½ bis 2 Thle. des wasserfreien Salzes) am Rückflusskühler dargestellt. Die Reaction ist beendigt, wenn sich im Kühler keine Tropfen des Chlorids mehr zeigen.

Der aus Petroleumäther oder verdünntem Alkohol umkrystallisirte Ester bildet weisse, flache, bei 36⁰ schmelzende Nadeln.

o-Nitrobenzylbenzoat: $C_6H_4(CH_2.O.CO.C_6H_5)(NO_2)$ [Benzolring mit $CH_2.O.CO.C_6H_5$ und NO_2 in ortho-Stellung],

durch Kochen einer concentrirten, wässerigen Lösung von Natriumbenzoat (1½ bis 2 Thle.) mit *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Thl.) erhalten, bildet weisse, bei 94⁰ schmelzende Nadeln.

---

[1]) Ber. (1892) 25, 2963.

p-Nitrobenzylalkohol: $C_6H_4(CH_2.OH)(NO_2)$ [Strukturformel: Benzolring mit $CH_2.OH$ oben und NO_2 unten].

wird direct durch Kochen von p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Kreide gewonnen, oder nach D. R.-P. Nr. 48722 und 104360 mit Durchgang durch die Ester. Er schmilzt bei 93° und liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzaldehyd.

p-Amidobenzylalkohol: $C_6H_4(CH_2.OH)(NH_2)$ [Strukturformel: Benzolring mit $CH_2.OH$ oben und NH_2 unten].

entsteht aus p-Nitrobenzylalkohol nach D. R.-P. Nr. 83544 (Kalle u. Co.) durch Reduction in alkalischen oder neutralen Lösungen. Er schmilzt bei 65°. Durch Säuren oder Erwärmung geht er in Anhydro-p-amidobenzylalkohol:

[Strukturformel: Benzolring mit CH_2 oben und NH unten, CH_2 und NH verbunden]

über, welcher nach D. R.-P. Nr. 95184 auch aus Anhydroformaldehydanilin und Salzsäure erhalten wird.

Tetramethyldi-p-amidobenzhydrol:

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH(OH)-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

wurde zuerst von Michler und Dupertuis[1]) durch Reduction von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung dargestellt. Nach D. R.-P. Nr. 27032 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik wird es besser aus demselben Ausgangsmaterial durch Reduction mit Zinkstaub in alkalischer amylalkoholischer Lösung dargestellt. Technisch wird es besser durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Bleisuperoxyd

[1]) Ber. (1876) 9, 1900.

und Essigsäure oder Salzsäure dargestellt (vgl. auch D. R.-P. Nr. 79250).

Darstellung (nach D. R.-P. Nr. 27032). 100 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden in einem eisernen, mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kessel in 1000 kg Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 kg festes Natronhydrat heiss gelöst sind. Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° C. erhitzt, und unter anhaltendem Rühren werden 80 kg Zinkstaub nach und nach zugesetzt. Nach etwa 48 stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduction der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Lösung von dem Niederschlag und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Product zunächst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch von 100 kg Salzsäure von 1.18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelöst. Die saure und filtrirte Lösung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge fractionirt gefällt. Die Fractionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grüne Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrosalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveränderter Ketonbase. Die restirende Lösung wird dann durch überschüssige Natronlauge vollends gefällt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

In derselben Weise verläuft die Darstellung des Tetraäthyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraäthyldiamidobenzophenon.

Die Base ist leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet kleine, bei 96° schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen in Eisessig sind intensiv blau gefärbt. Beim Kochen der Salze des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit primären, secundären oder tertiären Aminen entstehen Leukobasen von Farbstoffen.

Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl: C_6H_5—COH (Benzolring mit —COH).

wurde zuerst aus dem in den bitteren Mandeln, Pfirsichkernen etc. vorkommenden Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11}$, gewonnen, welches durch das auch in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin unter Aufnahme von Wasser in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + 2C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O.$$

Er entsteht ausserdem durch Oxydation des Benzylalkohols und daher auch beim Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und salpetersauren

Salzen, z. B. den Nitraten des Bleies (Lauth und Grimaux), Kupfers oder Natriums, ferner beim Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser oder Alkalien, oder wenn man Benzalchlorid mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelt (Oppenheim).

Darstellung. (Technisch veraltet.) 1. Benzylchlorid (1 Thl.) und Salpeter. Bleinitrat ($1\frac{1}{2}$ Thle.) oder Kupfernitrat und Wasser (10 Thle.) werden mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, während ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat hindurchgeht. Nach Beendigung der Reaction wird das Product zur Hälfte abdestillirt und das übergegangene, auf Wasser schwimmende Oel abgehoben und destillirt. Dasselbe besteht wesentlich aus Bittermandelöl. Um es rein zu erhalten, behandelt man es mit saurem schwefligsaurem Natrium, wäscht die entstehende Krystallmasse mit Alkohol und zersetzt sie mit Säuren oder Soda.

2. Hochsiedendes, Benzotrichlorid enthaltendes Benzalchlorid wird mit Natronlauge oder Kalkmilch in eisernen Kesseln, event. unter Druck, zersetzt. Hierauf wird mit Wasserdampf destillirt, wobei das Benzaldehyd übergeht und Benzoësäure als Salz zurückbleibt.

Das Bittermandelöl bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 179 bis 180° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,053 besitzt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es geht schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter mit Oxydationsmitteln in Benzoësäure über. Durch alkoholisches oder besser wässeriges Kali wird es in Benzylalkohol und benzoësaures Kali übergeführt. Ammoniak erzeugt mit Benzaldehyd wesentlich Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5 . CH)_3 N_2$. Aus Anilin entsteht unter Abspaltung von Wasser Benzylidenanilin: $C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_5$. Aus Benzaldehyd und *o*-Toluidin wird in analoger Weise das Benzyliden-*o*-toluidin: $C_6H_5 . CH{=}N . C_6H_4 . CH_3$, erhalten. Von Phosphorsuperchlorid wird er in Benzalchlorid verwandelt. Wird der Benzaldehyd mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, so entsteht eine krystallinische, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindung von der Formel: $C_6H_5 . CH<{SO_3Na \atop OH}$, welche durch Säuren oder Alkalien unter Rückbildung von Benzaldehyd Zersetzung erleidet. Wird Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gekocht, so entstehen Zimmtsäure und Wasser (Perkin). Analog wie essigsaures Natron verhalten sich die Salze anderer Fettsäuren. Aceton und Benzaldehyd condensiren sich in Gegenwart von Alkali zu Monobenzylidenaceton und Dibenzylidenaceton. Salpetersäure verwandelt den Aldehyd in ein Gemenge von *m*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd.

Phenole und Amine besitzen bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, namentlich von Salzsäure oder Chlorzink, die

Fähigkeit, mit Benzaldehyd Condensationsproducte zu liefern. Anilin erzeugt Diamidotriphenylmethan, Dimethylanilin Tetramethyldiamidotriphenylmethan, woraus durch Oxydationsmittel Bittermandelölgrün gewonnen wird. Von den Dimethyltoluidinen liefern nur die Ortho- und die Metaverbindung Condensationsproducte.

Anwendung. Der Benzaldehyd dient besonders zur Darstellung von grünen Farbstoffen (Bittermandelölgrün und ähnlichen), Benzoësäure und Zimmtsäure.

Handelsproduct und Prüfung. Der Benzaldehyd kommt in ziemlich reinem Zustande in den Handel. Er enthält meistens Benzoësäure und gechlorte Benzaldehyde, resp. gechlorte Benzoësäuren, bisweilen auch Nitrobenzol. Bei seiner Prüfung wird der Siedepunkt (am besten im Kohlensäurestrome) und das specifische Gewicht bestimmt; von 176 bis 180° müssen 90 Vol.-Proc. übergehen. 100 ccm des Benzaldehyds müssen sich in 100 ccm einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium von 15° B. bei 40 bis 50° vollständig auflösen. Schüttelt man diese Lösung mit Aether, so wird etwa vorhandene Benzoësäure durch den Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers dürfen keine stechend riechenden Oeltröpfchen von Chlorbenzyl zurückbleiben. Ein Gehalt an Chlor wird durch Erhitzen einer kleinen Probe des Aldehyds mit einem Kügelchen Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Filtriren, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat nachgewiesen.

Der Benzaldehyd wird für Parfümeriezwecke bisweilen mit dem ihm ähnlich riechenden Nitrobenzol verfälscht. Das letztere unterscheidet sich von dem Benzaldehyd einmal dadurch, dass es stickstoffhaltig ist (Probe durch Glühen mit einem erbsengrossen Stückchen Natrium im Reagensglase und Prüfung auf Cyannatrium mit eisenchloridhaltigem Eisenvitriol und Salzsäure), dann dadurch, dass es durch Behandeln mit Natrium nicht angegriffen wird, während Benzaldehyd eine weisse, gelatinöse Masse (nach Church ein Gemenge der Natriumverbindung des Benzaldehyds mit der des Benzylalkohols) liefert, und dadurch, dass es durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in Azoxybenzol verwandelt wird, während der Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure übergeht. Bourgoin[1]) vermischt, um Nitrobenzol im Bittermandelöl zu erkennen, 2 Thle. Oel mit 1 Thl. Kalilauge; bei Gegenwart von Nitrobenzol färbt sich die Mischung grün. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere gelb, die obere grün gefärbt ist; nach mehrstündigem Stehen verwandelt sich die grüne Schicht in eine rothe.

Die Analyse einiger Handelsproducte gab folgende Resultate:

---

[1]) Ber. (1872) 5, 293.

Nr.	Spec. Gew. bei 15°	Löslichkeit in $NaHSO_3$	Es gingen von 100 ccm über bis					
			176°	177°	178°	179°	180°	181°
1	1,0525	gut	3	22	76	87	90	—
2	1,0515	„	2	13	71	85	90	—
3	1,055	nicht vollst.	6	15	57	79	87	90
4	1,055	gut	4	41	78	86	90	—
5	1,0515	fast vollst.	4	46	80	89	—	—
6	1,0575	gut	2	12	68	83	89	90

o-Chlorbenzaldehyd[1]: (Benzolring mit COH und Cl in o-Stellung: COH, Cl),

wird technisch durch Oxydation des *o*-Chlorbenzylalkohols (Engl. Pat. Nr. 11260 vom Jahre 1898) erhalten. Schmelzp. — 4°, Siedep. 213°.

Er dient als Ausgangsmaterial für die Benzaldehyd-*o*-sulfosäure (D. R.-P. Nr 88952).

m-Chlorbenzaldehyd: (Benzolring mit Cl und COH: Cl, COH),

wird nach D. R.-P. Nr. 30329 und 33064 durch Chloriren von Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, z. B. von Chlorzink, mit oder ohne Jod erhalten. Derselbe Körper entsteht durch Ersatz der Amidogruppe in dem *m*-Amidobenzaldehyd durch Chlor nach der Methode von Sandmeyer. Letzteres Verfahren wurde den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning im D. R.-P. Nr. 31842 patentirt.

Darstellung. a) Nach D. R.-P. Nr. 33064. Man leitet durch eine gleichmässige Mischung von 50 bis 60 Thln. Chlorzink und 100 Thln. Benzaldehyd so lange Chlor, bis das Gewicht der Mischung sich um 32 Thle. vermehrt hat. Hierauf verdünnt man mit Wasser und treibt den abgeschiedenen Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf uber. Durch Destillation wird derselbe von unverändertem Benzaldehyd und Dichlorbenzaldehyd (s. u.) befreit.

b) Nach D. R.-P. Nr. 31842. Man reducirt 50 Thle. *m*-Nitrobenzaldehyd mit 225 Thln. Zinnchlorur und 300 Thln. Salzsaure, kuhlt die Losung auf 0° ab und lasst eine Auflosung von 23 Thln. Natriumnitrit in 90 Thln. Wasser langsam einfliessen. Die so erhaltene Losung von Diazobenzaldehydchlorid lasst man in eine siedende Losung von Kupferchlorur einfliessen und treibt schliesslich den gebildeten Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf uber.

---

[1]) Ann. (1888) **247**, 368; (1890) **260**, 53; (1892) **272**, 148.

Der *m*-Chlorbenzaldehyd bildet eine farblose, bei 210 bis 213° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,246 bei 15°, deren Geruch demjenigen des reinen Benzaldehyds sehr ähnlich ist. Durch Behandeln mit Salpetersäure geht er vorwiegend in den bei 78° schmelzenden *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd über, welcher aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisirt und mit Aceton und Natronlauge in Chlorindigo verwandelt wird. Daneben entsteht ein isomerer, öliger Körper.

Dichlorbenzaldehyd: $C_6H_3Cl_2 . COH$.

Ein Gemenge von isomeren Dichlorbenzaldehyden wird nach D. R.-P. Nr. 32238 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik aus dem rohen Dichlorbenzylidenchlorid erhalten, welches man bei der Einwirkung von Chlor auf Dichlortoluol (Siedep. 194 bis 200°) bei ca. 150 bis 170° darstellen kann.

Darstellung. Zur Umwandlung des Dichlorbenzylidenchlorids in den Aldehyd digerirt man das erstere mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid bei 40 bis 50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Zur weiteren Reinigung wird der Aldehyd in die Disulfitverbindung umgewandelt und letztere in Gegenwart von Soda mit Wasserdampf behandelt. Der nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Aldehyd wird scharf gepresst und destillirt. Hierbei geht die Hauptmenge bei 234° (uncorr.) über.

Das Gemenge der Dichlorbenzaldehyde siedet der Hauptsache nach bei 234°. Darin befindet sich hauptsächlich ein bei 57 bis 58° schmelzender Dichlorbenzaldehyd. Wird letzterer bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure, welche aus 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Thln. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. besteht, eingetragen und das Reductionsproduct in Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein Orthonitrodichlorbenzaldehyd ab, der aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 136 bis 138° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Nitrokörper geht mit Aceton und Natronlauge in Tetrachlorindigo über.

o-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4(COH)(NO_2)$ [Benzolring mit COH und NO_2 in Orthostellung],

wird neben dem als Hauptproduct (100 bis 105 Proc.) entstehenden *m*-Nitrobenzaldehyd in geringerer Menge (20 bis 25 Proc.) beim Nitriren von Benzaldehyd erhalten. Er entsteht auch, wenn man

das *o*-Nitrobenzylchlorid nach D. R.-P. Nr. 48722 (s. u.) weiter verarbeitet oder aus ihm *o*-Nitrobenzylanilin darstellt, dasselbe zu *o*-Nitrobenzylidenanilin oxydirt und letzteres in *o*-Nitrobenzaldehyd und Anilin spaltet (vergl. D. R.-P. Nr. 91503, 92084, 93539, 97847 und 97948 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning). Er entsteht ferner durch Oxydation von *o*-Nitrobenzylalkohol (D. R.-P. Nr. 48722 und 104360) und *o*-Nitrozimmtsäure.

Darstellung. a) Aus *o*-Nitrobenzylchlorid nach D. R.-P. Nr. 48722.

Es hat sich herausgestellt, dass die Umwandlung des *o*-Nitrobenzylchlorids zu dem gewünschten Aldehyd glatt und gewöhnlich ohne erhebliche Bildung von Nebenproducten verlauft, wenn man zunächst das Chlor ersteren Körpers durch entsprechende Elementgruppen ersetzt, nämlich Aether, bezw. Säureester des Orthonitrobenzyls darstellt und die so erhaltenen Körper der Einwirkung von Oxydationsmitteln aussetzt. Ebenso haben sich das von S. Gabriel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 2228) beschriebene, aus Orthonitrobenzylchlorid dargestellte Orthonitrobenzylamin, sowie der daraus leicht darstellbare Orthonitrobenzylalkohol als passende Zwischenglieder für die Ueberführung des Orthonitrobenzylchlorids in Orthonitrobenzaldehyd erwiesen. Zweckmässig ist es auch, sich aus obigen Aethern, bezw. Estern durch Verseifung den Orthonitrobenzylalkohol darzustellen und diesen in Aldehyd zu verwandeln. Zu den genannten Zwecken ist besonders geeignet das bisher unbekannte Orthonitrobenzylacetat, indessen eignen sich auch *o*-Nitrobenzylsulfonsäure, *o*-Nitrobenzylthiosulfonsaure und deren Salze, *o*-Nitrobenzylbenzoat, *o*-Nitrobenzyloxalat, *o*-Nitrobenzylformiat, *o*-Nitrobenzyläthyläther u. s. w. im Gegensatz zum Chlorid gut zur Oxydation.

Beispiele: 1. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 60 Thln. Alkohol und 60 bis 70 Thln. entwässertem, essigsaurem Natron am Rückflusskühler während ca. 70 bis 80 Stunden gekocht; hierauf wird die Lösung vom ausgeschiedenen NaCl entfernt, der Sprit abdestillirt und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser durchgerührt, wodurch das *o*-Nitrobenzylacetat als weisse Krystallmasse erhalten wird. Dasselbe enthält eine geringe Quantität *o*-Nitrobenzylalkohol und Spuren von *o*-Nitrobenzyläthyläther. Das Acetat ist leicht löslich in Alkohol, in Aether und in heissem, etwas schwieriger in kaltem Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es in feinen, weissen Nädelchen [Schmelzp. 71°] [1]), die sich am Lichte rasch röthlich und schliesslich ganz dunkel färben. Im vorstehenden Beispiel kann das Natriumacetat durch andere Acetate, der Alkohol durch andere Lösungsmittel, wie Eisessig, Holzgeist etc., ersetzt werden. Die Kochzeit wird abgekürzt durch Mehranwendung von Acetat oder Erhöhung der Siedetemperatur. Das *o*-Nitrobenzylbenzoat krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich löslich ist, in gelben, verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkte 90° C. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich.

2. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit 80 bis 100 Thln. neutralem Natriumsulfit oder entsprechenden Mengen eines anderen Sulfits und ca. 300 bis 400 Thln. Wasser während 12 bis 14 Stunden unter lebhaftem Umrühren

---

[1]) Soll heissen Schmelzp. 36°

auf ca. 60 bis 80° C. erwärmt. Aus der hellgelben Lösung krystallisirt *o*-nitrobenzylsulfosaures Natrium in glasglänzenden, flachen Spiessen oder auch in gelblichweissen, glänzenden Schuppen. Zusatz von NaCl vermehrt die Abscheidung. Aus heissem Alkohol (ca. 90proc.) krystallisirt das Salz in feinen, glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln.

3. 1000 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden in ca. 330 Thln. Alkohol gelöst und unter Zusatz von ca. 60 Thln. Sulfocyankalium am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse bleibt anfänglich ohne weitere Wärmezufuhr von aussen im schwachen Sieden unter starker Abscheidung von KCl. Nach mehrstündigem Kochen wird die Lösung von KCl getrennt, der Alkohol verjagt, worauf der Rückstand bei Zusatz von Wasser krystallinisch erstarrt. Das erhaltene *o*-Nitrobenzylrhodanid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Täfelchen von rhomboïdischer Umgrenzung. Schmelzp. 68° C.

4. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit ca. 200 Thln. krystallisirtem Natriumhyposulfit und 100 Thln. Wasser während 12 bis 14 Stunden unter Umrühren auf 50 bis 60° C. erwärmt. Die Masse wird nach einigen Stunden dickflüssig durch die sich ausscheidenden, silberweissen, glänzenden Schüppchen von *o*-nitrobenzylthiosulfosaurem Natrium. Nach dem Erkalten ist besonders auf Zusatz von NaCl die Abscheidung der neuen Verbindung eine nahezu vollständige. Die wässerige Lösung scheidet beim Ansäuern nach längerem Stehen freie Säure in grossen, blätterigen Krystallen aus. In concentrirter, schwefelsaurer Lösung (z. B. in Schwefelsäure von 55 bis 60° B.) oxydirt sich die *o*-Nitrobenzylthiosulfonsäure in der Wärme mit NO_3H leicht zu *o*-Nitrobenzaldehyd unter theilweiser Abscheidung von Schwefel. Der *o*-Nitrobenzaldehyd wird aus obigen Körpern in folgender Weise erhalten:

5. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylacetat werden mit 250 Thln. Bleisuperoxydpaste von 51,3 Proc. PbO_2 und mit 250 Thln. Wasser gekocht. Nach sechs Stunden setzt man langsam 150 Thle. Essigsäure (von 40 Proc.) zu, nach weiteren drei Stunden Kochens wird filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung *o*-Nitrobenzaldehyd ölig, später krystallinisch erstarrend ab. Derselbe wird nach bekannten Methoden gereinigt. *o*-Nitrobenzoësäure entsteht hierbei gar nicht oder doch höchstens in geringer Quantität. Das Bleisuperoxyd kann durch entsprechende Mengen anderer Oxydationsmittel, z. B. MnO_2; $K_2Cr_2O_7$ u. s. w., die Essigsäure durch andere Säuren ersetzt werden.

6. 100 Thle. *o*-Nitrobenzylacetat löst man bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 700 Thln. Schwefelsäure (55 bis 60° B.). Nunmehr wird auf 35 bis 40° gesteigert und langsam unter beständigem Umrühren 30,5 bis 31 Thle. Salpetersäure (von 70 Proc.) oder äquivalente Mengen eines Nitrats zugesetzt, wobei nach einiger Zeit Stickoxydgas in regelmässigem Strome entweicht. Die Temperatur wird nun zweckmässig bei 37 bis 38° C. gehalten. Nachdem alles Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt und schliesslich die zuvor abgekühlte Lösung in ca. 2400 Thle. kaltes Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man von dem in hellgelben Nadeln ausgefallenen *o*-Nitrobenzaldehyd ab. Die geringen Antheile gelöst gebliebenen Aldehyds werden der verdünnten Schwefelsäure nach bekannten Methoden entzogen. Statt des *o*-Nitrobenzylacetats können auch andere hierher gehörige *o*-Nitrobenzylderivate verwendet werden. Die Oxydation der in Betracht kommenden *o*-Nitrobenzylderivate lässt sich auch mit Salpetersäure allein bewerkstelligen.

7. Will man, anstatt den Aldehyd direct aus den Aethern, bezw. Estern zu erzeugen, zuerst aus diesen den entsprechenden Alkohol herstellen, um letzteren alsdann nach bekannten Methoden in Aldehyd überzuführen (ein Verfahren, welches sich wegen der damit verbundenen Möglichkeit der Wiedergewinnung des angewandten Natriumacetats etc. besonders empfiehlt), so verfährt man wie folgt: Die, wie unter 1. angegeben, vom NaCl entfernte Spritlösung wird allmählich unter Umrühren und Kühlhalten so lange mit wässeriger Alkalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit, die anfangs rasch wieder neutral reagirt, auch nach langem Stehen schwach alkalisch bleibt. Man trägt beispielsweise nach und nach 58 Thle. Natronlauge (von 40 Proc.) ein. Hierbei findet, sobald etwa das erste Drittel der Basis zugefügt ist, krystallinische Abscheidung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit breiig erfüllt. Nach 24 Stunden wird der Sprit abdestillirt, vorher aber ebenfalls überschüssig vorhandenes Alkali neutralisirt. Zum Destillationsrückstande giebt man die zur Lösung des Natriumacetats nöthigen Mengen Wasser, wodurch der *o*-Nitrobenzylalkohol als weisse Krystallmasse hinterbleibt.

8. Zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylalkohol aus *o*-Nitrobenzylamin löst man 100 Thle. des letzteren in ca. 1500 bis 2000 Thln. Wasser und 150 bis 200 Thln. Salzsäure (von 20° B.), versetzt in der Kälte allmählich mit einer wässerigen Lösung von 67 Thln. Kaliumnitrit und erhitzt hierauf langsam bis zum Kochen. Beim Erkalten scheidet sich der *o*-Nitrobenzylalkohol in Nadeln ab.

b) Nach D. R.-P. Nr. 104360. Zur Erläuterung des Verfahrens diene folgendes Beispiel:

100 kg Chlorirungsöl (enthaltend 40 bis 50 Proc. in der Seitenkette chlorirtes Product) werden mit Alkohol, beispielsweise mit 300 kg, und 25 bis 30 kg entwässertem Natriumacetat am Rückflusskühler während 70 bis 80 Stunden gekocht. Nach erfolgter Umsetzung destillirt man den Alkohol ab und treibt mit Wasserdampf das unangegriffene Nitrotoluol über, wobei das *o*-Nitrobenzylacetat als ölige, nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Die Verarbeitung des Acetats auf *o*-Nitrobenzylalkohol geschieht in der in Patent Nr. 48722 beschriebenen Weise. Der *o*-Nitrobenzylalkohol wird abfiltrirt, gepresst und dann der Oxydation unterworfen.

c) Aus *o*-Nitrozimmtsäure[1]) (nach P. Friedländer u. R. Henriques).

50 g *o*-Nitrozimmtsäure in dem rohen Zustande, wie sie aus den Fabriken bezogen werden kann, werden in 2½ Liter Wasser suspendirt und mit Sodalösung neutralisirt. Hierauf wird colirt und filtrirt, um die schmutzigen Materien, welche der rohen Säure stets beigemengt sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in einer grossen Stöpselflasche mit 1 Liter Benzol versetzt und durch Eintragen von Eisstückchen abgekühlt. Man hat auch dafür Sorge zu tragen, dass späterhin bei der Oxydation, bei welcher sich Wärme entwickelt, stets noch Eis in der Flasche vorhanden ist. Die Oxydation selbst führt man so aus, dass man 1225 ccm einer kalt gesättigten, 6 proc. Permanganatlösung in kleinen Portionen in die Oxydationsflüssigkeit einträgt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit Flüssigkeiten

---

[1]) Ber. (1884) 17, 121.

eine Emulsion. Um die letztere zu entfernen, versetzt man den Inhalt der Flasche mit einer warmen Lösung von 150 g schwetligsaurem Natron und so viel Salzsäure, bis sämmtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Man erhält so zwei Schichten und zwar eine wässerige und eine Benzolschicht, von denen die letztere Aldehyd enthält. Man befreit die Benzollösung von etwa darin vorhandenen Säuren durch Filtriren und Waschen mit Sodalösung und destillirt darauf das Benzol ab. Dabei bleibt der *o*-Nitrobenzaldehyd als ein Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrt. Er wird durch Auspressen gereinigt. Die Ausbeute beträgt mehr als 75 Proc. der theoretischen Menge.

Der *o*-Nitrobenzaldehyd ist leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser löslich und krystallisirt in langen, hellgelben, bei 46° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction liefert der *o*-Nitrobenzaldehyd je nach der Wahl des Reductionsmittels verschiedene Producte [1]; z. B. mit Zink und Salzsäure *o*-Amidobenzylalkohol, mit Zinkstaub und Ammoniak Anthranil: C_7H_5NO.

Mit Aceton und wenig Natronlauge liefert er *o*-Nitrophenyl-*β*-milchsäureketon, welches mit mehr Natronlauge in Indigo übergeht.

```
                          COH
                          /\
m-Nitrobenzaldehyd:      |  |  ,
                          \/ NO2
```

wurde von Bertagnini zuerst durch Nitriren von Benzaldehyd dargestellt. Die beste Ausbeute (100 bis 105 Proc.) wird nach P. Friedländer und R. Henriques [2] erhalten, wenn man Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure langsam einträgt und dabei die Temperatur nicht über 30 bis 35° steigen lässt. Nach beendigter Reaction wird das erhaltene Product in Wasser gegossen. Der *m*-Nitrobenzaldehyd erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch, wird durch Absaugen von *o*-Nitrobenzaldehyd befreit und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, Benzol oder Ligroïn gereinigt. Er krystallisirt in hellgelben, bei 58° schmelzenden Nadeln.

p-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,COH \\ [4]\,NO_2\end{cases}$.

Der *p*-Nitrobenzaldehyd wurde wahrscheinlich schon 1868 von Beilstein und Kuhlberg [3] beim Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit salpetersaurem Blei erhalten. Bestimmte Gewichtsverhältnisse

---

[1] Ber. (1882) **15**, 2105. — [2] Ber. (1881) **14**, 2802. — [3] Ann. (1868) **147**, 355.

wurden für dieses Verfahren 1880 von O. Fischer und Greiff[1]) angegeben; sie empfahlen 10 Thle. Nitrobenzylchlorid, 60 Thle. Wasser, 14 Thle. salpetersaures Blei und 10 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3. A. Faust empfahl, ihn durch Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit einer concentrirten Lösung von Bleinitrat oder Kupfernitrat darzustellen.

Darstellung. Nach A. Faust. 10 Thle. *p*-Nitrobenzylchlorid, 30 Thle. Bleinitrat und 100 Thle. Wasser werden so lange gekocht, bis alles Nitrobenzylchlorid in den Aldehyd verwandelt ist, was in ca. 20 bis 24 Stunden eintritt. Man lässt erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen *p*-Nitrobenzaldehyd ab, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn darauf in Wasser durch Kochen auf und giebt so lange Sodalösung hinzu, bis die Flussigkeit schwach alkalisch reagirt. Man filtrirt die kochend heisse Lösung von dem kohlensauren Blei ab und lässt das Filtrat erkalten, wobei der *p*-Nitrobenzaldehyd sich in Nadeln oder in Blättchen abscheidet. An Stelle des Bleinitrats kann man auch Kupfernitrat anwenden, und zwar empfiehlt Faust 100 ccm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kupfer mit 10 g *p*-Nitrobenzylchlorid etwa 12 Stunden zu kochen, bis das *p*-Nitrobenzylchlorid verschwunden ist. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie bei der vorigen Vorschrift angegeben wurde.

Der Paranitrobenzaldehyd ist wenig in kaltem Wasser, besser in heissem Wasser löslich. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Aus Wasser krystallisirt er in zolllangen, farblosen, dünnen Prismen, welche bei 107° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen ist er ziemlich schwer flüchtig.

Amidobenzaldehyde.

o-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1] COH \\ [2] NH_2\end{cases}$,

entsteht am besten durch Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd.

Darstellung. 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 50 g Eisenvitriol und Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade bei 90 bis 100° digerirt und der gebildete Amidoaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem wässerigen Destillate scheiden sich beim Abkühlen auf 0° ca. 30 Proc. des Aldehyds in glänzenden, weissen Blättchen aus; der Rest wird der Lösung nach Zusatz von Kochsalz durch Aether entzogen.

m-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1] COH \\ [3] NH_2\end{cases}$,

entsteht durch Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd. In reinem Zustande wurde die Verbindung noch nicht dargestellt. Mit salpetriger Säure geht sie in *m*-Oxybenzaldehyd über.

---

[1]) Ber. (1880) 13. 670.

p-Amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}COH \\ NH_2\end{cases}$,

wurde von Gabriel und Herzberg[1] aus p-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung desselben in das p-Nitrobenzaldoxim, dann in das p-Amidobenzaldoxim und Behandeln dieses mit Säuren erhalten.

Nach dem D. R.-P. Nr. 86874 (Geigy) kann der Körper aus p-Nitrotoluol durch Kochen mit Schwefel und verdünnter alkoholischer Natronlauge erhalten werden. Kalle u. Co. stellen nach ihrem D. R.-P. Nr. 89601 den p-Amidobenzaldehyd durch Erhitzen von p-Hydroxylaminbenzylalkohol (D. R.-P. Nr. 87972) mit Lösungsmitteln bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren oder Alkalien dar.

Zackige, flache, bei 69,5 bis 71,5° schmelzende Blättchen.

Dimethyl-p-amidobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}COH \\ N(CH_3)_2\end{cases}$.

Chloral liefert in Gegenwart von Chlorzink mit Dimethylanilin zwei Condensationsproducte, nämlich das bei 184° schmelzende Dekamethylpentaamidopentaphenyläthan und das bei 111° schmelzende Dimethylamidophenyloxytrichloräthan. Nach Bössneck[2]) hat man es nun in der Hand, die Reaction so zu leiten, dass entweder vorwiegend der eine oder der andere Körper entsteht. Arbeitet man bei Wasserbadtemperatur und zwar in der Weise, dass man 10 Thle. Chlorzink in eine Lösung von 20 Thln. Chloralhydrat in 50 Thln. Dimethylanilin einträgt, so entsteht vorzugsweise die erste Substanz; die zweite, welche das Ausgangsmaterial für den p-Dimethylamidobenzaldehyd bildet, entsteht beim längeren Stehen der Mischung bei ca. 50°. Durch Behandeln des Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wird Chloroform und Dimethylamidobenzaldehyd erhalten.

Darstellung. 10 g Chloralhydrat werden in circa 40 g warmem Dimethylanilin gelöst und in die erkaltete Mischung rasch und unter beständigem Umrühren 5 g pulverisirtes Chlorzink eingetragen. Man lässt das Gemisch 24 Stunden bei etwa 50° stehen, behandelt mit etwas Wasser und Ammoniak, bis alles Zinkoxyd in Lösung gegangen ist, und schüttelt sodann

---

[1]) Ber. (1883) 16, 2002. — [2]) Ber. (1885) 18, 1516; (1886) 19, 365.

die freien Basen mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether verjagt und das im Rückstande gebliebene Dimethylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibende, harzartige Masse wird beim Erkalten zähe. Man übergiesst sie mit starker Salzsäure und befördert die Bildung des salzsauren Salzes der chlorhaltigen Base durch Erwärmen. Das Salz wird abgesaugt, aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt und schliesslich durch die theoretisch nöthige Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung gespalten. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abdestillirt und der im Rückstande bleibende Dimethylamidobenzaldehyd umkrystallisirt.

Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt in Blättchen, welche bei 73° schmelzen. Von Säuren wird er gelöst und durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Mit Dimethylanilin condensirt er sich zu Hexamethyl-*p*-leukanilin.

Diäthyl-*p*-amidobenzaldehyd: $C_6H_4 \begin{cases} COH \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$ (Benzolring, COH oben, $N(C_2H_5)_2$ unten),

wird in ganz analoger Weise aus Diäthylanilin wie die vorige Verbindung aus Dimethylanilin erhalten. Man wendet 10 Thle. Chloralhydrat, 30 Thle. Diäthylanilin und 5 Thle. Chlorzink an und lässt zwei Tage bei ca. 40° stehen. Das Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ist ein gelbes Oel, welches mit Salzsäure unter Bildung des salzsauren Salzes erstarrt. Alkali bildet daraus den bei 41° schmelzenden *p*-Diäthylamidobenzaldehyd.

Oxybenzaldehyde.

Wie bereits erwähnt wurde, kann in das Phenol durch Einwirkung von Chloroform auf dasselbe die Gruppe — COH eingeführt werden. Der auf diese Weise erhaltene Oxybenzaldehyd ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemenge zweier Isomeren, nämlich aus *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) und *p*-Oxybenzaldehyd. Die dritte Modification, der *m*-Oxybenzaldehyd, wird durch Behandeln des *m*-Amidobenzaldehyds mit salpetriger Säure erhalten.

Darstelllung von Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd[1]. 100 Thle. Phenol werden in 900 Thln. Natronlauge (mit ca. 33 Proc. NaOH) und 600 Thln. Wasser aufgelöst. Man erhitzt das Gemenge auf 50 bis 60° am Rückflusskühler auf dem Sandbade und lässt 200 Thle. Chloroform all-

[1] Ber. (1876) 9, 824; (1877) 10, 63, 213.

mählich zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb, dann immer dunkler und wird schliesslich braunroth. Nach circa sechsstündigem Kochen destillirt man die etwa noch vorhandenen Spuren von Chloroform ab, sauert dann mit Schwefelsäure an und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Dabei gehen unverändertes Phenol und Salicylaldehyd über. Der Rückstand wird heiss filtrirt und liefert beim Erkalten resp. nach dem Concentriren der Lösung *p*-Oxybenzaldehyd. Phenol und Salicylaldehyd werden durch Behandeln in ätherischer Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium getrennt. Hierbei liefert der Salicylaldehyd eine krystallinische Verbindung, welche durch Behandeln mit Soda oder Schwefelsäure wieder zersetzt wird.

o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd): COH, OH (Benzolring, OH in Orthostellung).

bildet ein farbloses, bei 196° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,1725 bei 15°. Beim Erhitzen mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid liefert er Cumarin. Chlorzink [1]) oder Phosphoroxychlorid [2]) entzieht dem Salicylaldehyd 1 Mol. Wasser und führt ihn in eine Substanz von der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ über. Mit Methylphenylhydrazin entsteht das bei 74° schmelzende Agathin, welches gegen Rheumatismus empfohlen wird.

m-Oxybenzaldehyd [3]): COH, OH (Benzolring, OH in Metastellung).

ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Er ist ferner leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, unlöslich dagegen in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Mit neutralem, essigsaurem Blei entsteht in der wässerigen Lösung eine Fällung (bei *p*-Oxybenzaldehyd nicht). Durch Schmelzen mit Aetzkali geht er in *m*-Oxybenzoësäure über.

p-Oxybenzaldehyd: COH, OH (Benzolring, OH in Parastellung).

ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet feine, bei 116° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 502. — [2]) Ber. (1884) **17**, 77[illegible]. — [3]) Ber. (1882) **15**, 2024; D. R.-P. Nr. 18016 vom 20. Sept. 1881.

Zimmtaldehyd: $C_6H_5 \cdot CH = CH . COH$ (Benzolring),

ist in Zimmtöl und Cassiaöl enthalten. Er kann künstlich aus Benzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge dargestellt werden.

Darstellung. 1. Aus Benzaldehyd. Ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd, 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. einer 10 proc. Natronlauge wird unter öfterem Umschütteln acht bis zehn Tage bei einer Temperatur von ca. 30° sich selbst überlassen. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei 30 bis 40 mm Druck fractionirt. Das bei ca. 130° Uebergehende ist nahezu reiner Zimmtaldehyd [V. Krszysica[1])].

2. Aus Zimmtöl. 50 Thle Zimmtol werden in alkoholischer Lösung mit 90 Thln. einer 50 proc. Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 ccm Bisulfitlösung werden 40 ccm concentrirte Schwefelsäure verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser angewendet. Der mit den Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wird mit Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im Vacuum rectificirt [G. Peine[2])].

Der Zimmtaldehyd bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel, welches nicht unzersetzt flüchtig ist. An der Luft geht er in Zimmtsäure über. Oxydationsmittel liefern Benzaldehyd und Benzoësäure. Die Hydrazinverbindung schmilzt bei 168°.

Ketone.

Antipyrin[3]):

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & N & \\ H_3CN & & CO \\ | & & | \\ H_3CC & & CH. \end{array}$$

Dieses bekannte, von Knorr entdeckte, auch unter den Namen Analgesin, Anodynin, Oxydimethylchinizin, Parodyn, Phenazon, Phenyldimethylpyrazolon, Phenylon und Sedatin in den Handel kommende Antipyreticum entsteht, wenn man das aus Phenylhydrazin und Acetessigester dargestellte Phenylmethylpyrazolon unter Druck bei 100 bis 120° methylirt.

---

[1]) Ber. (1884) **17**, 2117. — [2]) Ber. (1884) **17**, 2109. — [3]) Ber. (1883) **16**, 2597; (1884) **17**, 546, 2032; (1891) **24**, 3738; D. R.-P. Nr. 26429.

Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigester gegeben. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Condensationsproduct (Phenylmethylpyrazolon) etwa zwei Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird (im Laboratorium) unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene, blendend weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Im Grossen wird das Pyrazolon aus Wasser krystallisirt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether oder Ligroin, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in derben, bei 127° schmelzenden Prismen; bei der Destillation geht es unzersetzt über. Der Körper ist gleichzeitig Säure und Base. Bei der Methylirung mit Jodmethyl geht es in Jodwasserstoff und Antipyrin über. Zu diesem Zweck erhitzt man ein Gemenge von gleichen Theilen Phenylmethylpyrazolon, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Die Reactionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und das Phenyldimethylpyrazolon durch Zusatz von concentrirter Natronlauge als dickes Oel abgeschieden. Hierauf schüttelt man mit viel Aether aus. Durch Abdampfen des Aethers erhält man die Base in reinem Zustande. Man kann die Base auch mit Chloroform oder Benzol ausschütteln und dann aus Toluol oder zuerst aus Essigäther, später aus Wasser krystallisiren.

Das Antipyrin ist leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 116° schmelzenden Blättchen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Antipyrins eine intensiv rothe Färbung. In verdünnter Lösung liefert salpetrige Lösung eine charakteristische blaugrüne Färbung.

Das salicylsaure Antipyrin (Schmelzp. 91 bis 92°) kommt als Salipyrin in den Handel und findet als Antipyreticum bei fieberhaften Krankheiten, acutem und chronischem Gelenkrheumatismus Anwendung. Es ist in 200 Thln. kalten und 25 Thln. siedenden Wassers löslich. Hypnal (Schmelzp. 67,5°) entsteht durch Vereinigung von Antipyrin mit Chloralhydrat. Ferropyrin ist ein dunkelrother, in 5 Thln. kalten Wassers lösliches Pulver, welches aus 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. Antipyrin entsteht. Es wird bei chlorotischen und anämischen Zuständen angewendet.

Ein dem Antipyrin homologer Körper, Tolypyrin (Schmelzp. 136 bis 137°), wird aus *p*-Tolylhydrazin in analoger Weise wie Antipyrin aus Phenylhydrazin dargestellt. Sein salicylsaures Salz (Schmelzp. 101 bis 102°) kommt als Tolysal in den Handel.

Tetramethyldiamidobenzophenon[1]):

$$(CH_3)_2N\!-\!C_6H_4\!-\!CO\!-\!C_6H_4\!-\!N(CH_3)_2\,,$$

entsteht, wenn man das aus Dimethylanilin und Phosgen gebildete Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure auf Dimethylanilin einwirken lässt.

Darstellung. Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Phosgen in Dimethylanilin ein, bis die Gewichtszunahme des letzteren so viel beträgt, dass auf 2 Mol. Dimethylanilin 1 Mol. Phosgen kommt. Der auf diese Weise erhaltene Krystallbrei, der zum grössten Theile aus dem Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure und aus Dimethylanilin besteht, wird hierauf längere Zeit auf dem Wasserbade in einem geschlossenen Gefässe erhitzt. Nach Beendigung der Reaction löst man das erhaltene Product in Wasser, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über und reinigt den Rückstand durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen des Filtrates mit Natronlauge.

Die Base ist leicht in Aether und heissem Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in Blättchen, die bei 179° schmelzen. Durch Reductionsmittel wird sie in Tetramethyldiamidobenzhydrol umgewandelt. Phosphorchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosgen und ähnliche Körper führen die Base in das nicht genügend bekannte **Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid**:

$$\begin{array}{l|l|l} C_6H_4 & [4] & N(CH_3)_2 \\ & [1] & CCl_2 \\ C_6H_4 & [1] & \\ & [4] & N(CH_3)_2 \end{array}\,,$$

über, welches sich mit tertiären Basen in Gegenwart von Condensationsmitteln leicht zu Farbstoffen condensirt. Erhitzt man das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Ammoniaksalzen oder den Salzen von primären Aminen in Gegenwart von Chlorzink oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln, so entstehen gelbe oder orangegelbe Farbstoffe (Auramine).

Tetraäthyldiamidobenzophenon[2]):

$$\begin{array}{l|l|l} C_6H_4 & [4] & N(C_2H_5)_2 \\ & [1] & CO \\ C_6H_4 & [1] & \\ & [4] & N(C_2H_5)_2 \end{array}\,.$$

wurde von Michler und Gradmann aus Phosgen und Diäthylanilin in derselben Weise wie das entsprechende Methylderivat dargestellt.

---

[1]) W. Michler, Ber. (1876) 9, 715; W. Michler u. Ch. Dupertuis, Ber. (1876) 9, 1900. — [2]) Ber. (1876) 9, 1914.

Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, die bei 95 bis 96° schmelzen. Das Verhalten der Base gegen Reductionsmittel und gegen Basen in Gegenwart von Condensationsmitteln ist dem des Tetramethyldiamidobenzophenons ganz analog.

Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol: $\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ -CO \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} -CO \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{matrix} C_6H_3 . N(CH_3)_2$

(Schmelzp. 122°) und

Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol: $\begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ -CO \end{cases} \\ C_6H_4 \begin{cases} -CO \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases} \end{matrix} C_6H_3 . N(C_2H_5)_2$

(Schmelzp. 70), entstehen als Nebenproducte bei der Darstellung des Tetramethyldiamidobenzophenons und Tetraäthyldiamidobenzophenons; beide Verbindungen sind in Salzsäure unlöslich und können auf diese Weise von den genannten Basen getrennt werden.

Phenanthrenchinon: $\begin{matrix} C_6H_4 - CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$.

Darstellung. Ansatz: $\frac{1}{4}$ kg Phenanthren, $1\frac{1}{2}$ kg concentrirte Schwefelsäure, 3 kg Natriumbichromat, $7\frac{1}{2}$ Liter Wasser. 3 kg Natriumbichromat werden in 4 Liter heissem Wasser gelöst und hierzu $3\frac{1}{2}$ Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur gegeben, sodann 3 kg concentrirte Schwefelsäure eingerührt, wodurch die Temperatur so hoch steigt, dass, wenn man nunmehr das Phenanthren zufügt, nach einigem Umrühren die Reaction von selbst beginnt.

Man lässt die Reaction, welche ein ziemlich heftiges Aufschäumen verursacht, weitergehen, bis sie von selbst nachlässt; alsdann fügt man unter gutem Umrühren, am besten durch ein Glasrohr, welches bis auf den Boden geht, noch $1\frac{1}{2}$ kg concentrirte Schwefelsäure hinzu und kocht noch etwa eine viertel Stunde mit Dampf auf. Die Reaction ist beendet, wenn keine Gasentwickelung mehr erfolgt und die oxydirte Masse aus kleinen Körnern besteht. Man verdünnt stark mit Wasser, filtrirt, decantirt mehrmals und wäscht zum Schlusse die fein zerriebene Masse gut aus. Zur vollständigen Reinigung wird das noch viel Kohlenwasserstoff enthaltende Phenanthrenchinon in Natriumbisulfit [1]) gelöst, aus der Lösung entweder durch Fällen mit Soda oder durch Oxydation mit Natriumbichromat und Schwefelsäure in Freiheit

---

[1]) Anthrachinon ist in Bisulfit unlöslich und bleibt zurück.

gesetzt und aus Alkohol, Theerölen oder Eisessig krystallisirt. Die unveränderten Kohlenwasserstoffe können dem Rohphenanthrenchinon auch durch Benzol entzogen werden.

Das Phenanthrenchinon ist kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, etwas besser in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in goldglänzenden Blättchen oder Nadeln, die bei 200° schmelzen und über 360° fast unzersetzt destilliren. Von schwefliger Säure, Zinnchlorür oder Zinkstaub und Natronlauge wird es in Phenanthrenhydrochinon: $C_{14}H_{10}O_2$, umgewandelt. Saures schwefligsaures Natrium führt es in eine Verbindung: $C_{14}H_8\begin{cases}OH\\O.SO_3.Na\end{cases}$ über, welche sich in Wasser leicht löst und durch Oxydationsmittel, Säuren oder Alkalien wieder unter Abscheidung von Phenanthrenchinon zerlegt wird. Das saure schwefligsaure Natrium ist daher ein sehr geeignetes Mittel, um Kohlenwasserstoffe, resp. deren Oxydationsproducte auf Phenanthrenchinon zu prüfen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Phenanthrenchinon in der Kälte fast ohne Veränderung mit schmutzig grüner Farbe aufgenommen und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Schwefelsäureanhydrid führt es bei 100° in eine Sulfosäure (wesentlich Disulfosäure) über. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure bildet sich das bei 257° schmelzende Mononitrophenanthrenchinon; mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein bei 294° schmelzendes Dinitrophenanthrenchinon, welches gelbe, in Alkohol und Benzol wenig lösliche Blättchen bildet, und ein anderes, nicht rein dargestelltes Isomeres, das bei der Oxydation in β-Dinitrodiphensäure (Schmelzp. 297°) verwandelt wird.

Anthrachinon: (CO / CO)

wird durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure und Schwefelsäure dargestellt:

$$\underset{\text{(Anthracen)}}{C_{14}H_{10}} + 3O = H_2O + \underset{\text{(Anthrachinon)}}{C_{14}H_8O_2}.$$

Darstellung[1]. Die Oxydation des Anthracens mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kaliumbichromat in Eisessig ist nur bei Versuchen im Laboratorium anwendbar. Soll nach der ersteren Methode aus möglichst

[1] A. Kopp, Monit. scientif. (1878) [3] 8, 1159; Chem. Ind. (1878) 1, 407; Graebe u. Liebermann, Monit. scientif. (1879) [3] 9, 421; ausserdem Privatmittheilungen.

reinem Anthracen Anthrachinon dargestellt werden, so löst man den Kohlenwasserstoff in Eisessig auf und versetzt die Lösung allmählich mit einer wässerigen oder essigsauren Lösung von 2 Thln. Chromsäure am Rückflusskühler. Das Gemisch wird darauf zum Kochen erhitzt, bis es eine rein grüne Farbe angenommen hat, dann wird der Eisessig zum grössten Theile abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Man filtrirt den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wascht ihn mit Wasser, Sodalösung und schliesslich mit heissem Wasser aus. Das erhaltene Anthrachinon wird schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

Im Grossen wird das Anthrachinon durch Oxydation des Anthracens mit Kaliumbichromat (resp. Natriumbichromat) und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das dabei angewendete Anthracen muss vorher durch Sublimation (vgl. S. 33) und Mahlen oder Durchsieben in einen Zustand feinster Vertheilung gebracht werden, damit es von dem Oxydationsmittel gut angegriffen wird. Man oxydirt gewöhnlich Rohanthracen von 45 bis 60 Proc. Anthracengehalt, jedoch öfters auch solche, die bis 80 Proc. enthalten. Nach dem Gehalte des Rohmaterials an Anthracen und der Beschaffenheit der Begleiter desselben ist die Menge des anzuwendenden Kaliumbichromats verschieden. Da das Anthracen leichter als die anderen Bestandtheile des Rohanthracens bei der Oxydation angegriffen wird, so muss man Sorge tragen, nicht zu viel von dem Oxydationsmittel anzuwenden, sondern nur gerade die zur Ueberführung in Anthrachinon nöthige Menge, damit nicht gleichzeitig die das Anthracen begleitenden Körper oxydirt und die späteren Reinigungen des Reactionsproductes durch Schwefelsäure und die Darstellung reiner Farbstoffe erschwert werden. Im Allgemeinen werden 1 bis 1½ Thle. Kaliumbichromat zur Oxydation hinreichen, es ist aber immer anzurathen, zunächst durch einen Versuch in kleinerem Maassstabe die nöthige Menge des Oxydationsmittels für jede Sorte Rohanthracen vorher festzustellen. Früher wandte man eine möglichst concentrirte Lösung von Kaliumbichromat an, erhielt dabei aber das rohe Anthrachinon sehr oft in schmierigen, zusammengeballten Massen, weil das im Rohanthracen vorhandene Phenanthren unter diesen Bedingungen leicht schmilzt und die Oxydationsproducte einhüllt. Heute arbeitet man mit möglichst verdünnten Lösungen, wodurch das Anthrachinon in Gestalt eines zarten Pulvers gewonnen wird.

Im Anfange der Alizarinfabrikation machte die Reinigung des rohen Anthrachinons viele Schwierigkeiten. Das Rohproduct enthält theils unveränderte Kohlenwasserstoffe, wie das wenig angreifbare Phenanthren, und Carbazole oder Akridin, theils deren Oxydationsproducte, welche noch beträchtliche Mengen von Chrom (auch als Chromate, z. B. chromsaures Akridin) einschliessen. Man versuchte die Reinigung durch Umkrystallisiren des Rohchinons aus Benzol oder Ligroin, durch Destillation oder Sublimation zu erzielen, ohne jedoch wesentliche Erfolge zu erreichen. Von Gessert wurde sodann die unten beschriebene Reinigungsmethode mittelst concentrirter Schwefelsäure entdeckt und zuerst im Grossen mit Erfolg eingeführt. Diese Methode hat sich schnell Eingang verschafft. Sie beruht darauf, dass das Anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° B. auf 100 bis 130° nicht angegriffen wird, während die es begleitenden Kohlenwasserstoffe und Chinone in Sulfosäuren verwandelt werden und das chromsaure Akridin in schwefelsaures Akridin und Chromsäure, resp. schwefelsaures Chrom übergeht. Wird die Lösung mit Wasser zusammengebracht, so gehen fast alle anderen Substanzen bis auf das Anthrachinon in Lösung und werden beim Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser oder Alkalien entfernt. Bei

dieser Reinigungsmethode ist besonders darauf zu sehen, dass das Anthrachinon in krystallinischem Zustande und nicht als eine feine Emulsion erhalten wird, damit es gut filtrirt und ausgewaschen werden kann.

Die Operation wird in folgender Weise ausgeführt. Man bringt in einen mit Blei[1]) ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen Holzbottich, welcher 3000 Liter und mehr fasst, 100 (bis 150) kg Kaliumdichromat und 1500 Liter Wasser und erhitzt das letztere durch einströmenden Dampf zum Kochen. Sodann werden in die heisse Lösung des Salzes 100 kg Anthracen langsam eingetragen und gut verrührt. Durch ein unten geschlossenes, am Boden mit feinen Löchern und oben mit einer trichterförmigen Erweiterung versehenes Bleirohr, welches bis in die Mitte der Flüssigkeit reicht, lässt man hierauf unter beständigem Umrühren eine verdünnte Schwefelsäure von 30° B. zufliessen, welche aus 140 kg (bis 210 kg, je nach der Menge des $K_2Cr_2O_7$) Schwefelsäure von 66° B. dargestellt ist. Die einzutragende Schwefelsäure befindet sich in einem verbleiten, höher als der Kochbottich stehenden Holzfass. Man lässt die Säure durch einen Bleiheber, der am unteren Ende ein mittelst Kautschukschlauch befestigtes, in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen enthält, in die trichterförmige Erweiterung des oben erwähnten Bleirohres strömen. Das Glasröhrchen wird so ausgezogen, dass der anfangs wegen der grösseren Druckhöhe raschere, dann langsamere Zufluss der Säure neun bis zehn Stunden dauert.

Während des Einfliessens der Schwefelsäure darf man nicht Dampf einströmen lassen, da die in Folge der Reaction entwickelte Wärme die Flüssigkeit im Sieden erhält. Der Verbrauch des Kaliumdichromats kann durch Zusatz von Kalkmilch zu einer Probe des Gemisches festgestellt werden.

Ist die Säure ganz ausgelaufen, so kocht man noch kurze Zeit, lässt dann etwas erkalten und befreit das Rohchinon durch Filtriren oder Ausschleudern und Auswaschen von den Chromalaun enthaltenden Mutterlaugen. Letztere werden, wie unten angegeben, wieder auf Chromat verarbeitet. Der Rückstand wird getrocknet und bildet ein röthlich gelbes Pulver, welches ca. 115 bis 120 kg wiegt. Es wird zur weiteren Reinigung in 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure von 66° B., welche in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel auf 80° erhitzt ist, eingetragen und allmählich unter Umrühren so lange bis auf ca. 110° erwärmt, bis alles Anthrachinon in Lösung gegangen ist und auf Zusatz von Wasser zu einer kleinen Probe ein rein weisser Niederschlag ausfällt. Hierauf wird der Inhalt des eisernen Kessels in Bleiwannen entleert und an einem feuchten Orte erkalten gelassen, wobei sich ein Theil des Anthrachinons krystallinisch ausscheidet. Man versetzt dann die Masse mit der 20fachen Menge Wasser und erhitzt zum Kochen. Das Anthrachinon wird auf diese Weise in einer Form erhalten, welche das Filtriren durch eine Filterpresse sehr erleichtert. Die beim Filtriren ablaufende Schwefelsäure soll nur braun gefärbt und klar sein; ist sie dagegen schwarz und trübe, so folgt daraus, dass die vorangegangene Oxydation zu weit getrieben worden war. In diesem Falle ist auch das erhaltene Anthrachinon etwas schwärzlich gefärbt. Das auf diese Weise erhaltene Rohchinon bildet bei richtig geleitetem Verfahren ein schwach grau oder gelblichgrün gefärbtes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Trocknen ca. 60 kg

---

[1]) E. Schaal (Gewerbeblatt aus Württemberg 23, 137) empfiehlt für diesen und ähnliche Zwecke hölzerne Bottiche, welche man nach dem Trocknen mit einer Lösung von Paraffin in 6 Thln. Ligroin oder Schwefelkohlenstoff imprägnirt und ausserdem mit Leinölfirniss anstreicht.

wiegt. Es enthält gegen 90 Proc. Anthrachinon. Durch Kochen mit Sodalösung kann es noch weiter bis zu 93 bis 96 Proc. gereinigt werden. Man kann es schliesslich noch der Sublimation unterwerfen und erhält ein Anthrachinon von 98 Proc. Gewöhnlich werden aus 100 Thln. Anthracen von 60 Proc. 50 bis 55 Thle. Anthrachinon gewonnen.

Regeneration der Chromsäure. Die bei der Oxydation des Anthracens mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltenen Chromlaugen werden nur ausnahmsweise auf Chromalaun verarbeitet, vielmehr in den meisten Fällen wieder in Chromsäure umgewandelt.

Gewöhnlich wird aus den Laugen mit Kalk zuerst die freie Schwefelsäure, dann nach dem Entfernen des schwefelsauren Kalkes das Chromoxyd ausgefällt, das Gemenge von Kalk, Gyps und Chromoxyd abfiltrirt, getrocknet und in Oefen geröstet. Hierbei entsteht chromsaurer Kalk:

$$Cr_2O_3 + 2CaO + 3O = 2CrCaO_4,$$

welcher mit Potasche in Kaliumchromat (resp. mit Soda in Natriumchromat) und kohlensauren Kalk übergeht.

Eigenschaften. Das Anthrachinon ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol. Von kochendem Benzol oder Eisessig wird es besser aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in langen, gelben, bei 277° schmelzenden Nadeln. Es beginnt schon unter seinem Schmelzpunkte in Nadeln zu sublimiren, bei höherer Temperatur (zwischen 360 und 440°) destillirt es unzersetzt über. Durch Oxydationsmittel wird es nicht angegriffen. Jodwasserstoffsäure bei 150° oder glühender Zinkstaub verwandeln es in Anthracen. Erwärmt man Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub, so entsteht eine rothe Lösung von Oxanthranol [1]: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH(OH)\\CO\end{array}\right\}C_6H_4$, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure bei Gegenwart von Luft wieder Anthrachinon abgeschieden wird. (Sehr charakteristische, mit den kleinsten Mengen ausführbare Reaction auf Anthrachinon.) Von gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure wird das Anthrachinon gelöst und kann damit, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf 130° erhitzt werden; bei höherer Temperatur (180 bis 200°) entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure erzeugt schon bei niederer Temperatur eine Monosulfosäure, welche das Ausgangsmaterial für das Alizarin bildet. Brom wirkt in der Kälte nicht ein, bei 160° verwandelt es das Anthrachinon in Dibromanthrachinon. Beim Schmelzen von Anthrachinon bei sehr hoher Temperatur mit Aetzkali entsteht Benzoësäure [2]).

---

[1]) Gräbe u. Liebermann, Ann. (1871) 160, 127, vergl. C. Liebermann, Ber. (1880) 13, 1596; (1881) 14, 452, 455, 462; Ann. (1882) 212, 65. — [2]) Gräbe u. Liebermann, Ann. (1871) 160, 130, vergl. Wartha, Ber. (1870) 3, 545.

Prüfung. Das Anthrachinon bildet gewöhnlich kein Handelsproduct, da es von den Alizarinfabriken selbst dargestellt wird. Es kann nach der Luck'schen Methode der Anthracenbestimmung auf seine Reinheit geprüft werden, ferner durch Schmelzpunkt und Erhitzen, wobei es vollkommen flüchtig sein muss.

Dichloranthrachinon[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}[4]Cl \\ [3]Cl\end{matrix}\right.$,

entsteht bei der Oxydation von Tetrachloranthracen und bildet gelbe, bei 205° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Von heissem Benzol wird es etwas besser aufgenommen. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Alizarin über.

α-Bromanthrachinon[2]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[4]Br$,

wird bei der Oxydation von Tribromanthracen erhalten. Es ist wenig in Alkohol, reichlich in heissem Benzol löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Durch schmelzendes Kali wird es zuerst in Oxyanthrachinon, dann bei weiterer Einwirkung in Alizarin umgewandelt.

β-Bromanthrachinon: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO[1] \\ [2]CO[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[3]Br$,

entsteht nach v. Pechmann durch Erhitzen von o-Brombenzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure auf 180°. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es in Erythrooxyanthrachinon über.

α-Dibromanthrachinon[3]: $C_{14}H_6Br_2O_2$,

wird durch Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 1½ bis 2 Thln. Brom und etwas Jod auf 160° erhalten und bildet bei 145° (nach Diehl bei 236,5°) schmelzende Krystalle, welche fast ohne Zersetzung sieden und in heissem Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Alizarin und Anthrapurpurin über; daneben bilden sich wahrscheinlich Spuren von Flavopurpurin. Wird das α-Dibromanthrachinon mit 1 Mol. Brom und Jod längere Zeit auf 250° erhitzt, so entsteht ein bei 186° schmelzendes Tribromanthrachinon, welches beim Erhitzen mit Aetznatron und

---

[1] Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 290. Hammerschlag, Ber. (1886) 19, 1109. — [2] Ann. (1870), Suppl. 7, 290; (1871) 160, 141; Ber. (1882) 15, 2918. — [3] Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 288; Perkin, Ber. (1880) 13, 1993; Journ. chem. soc. (1880) 1, 554. Diehl, Ber. (1878) 11, 181.

wenig Wasser auf 200° in Purpurin übergeht, beim Schmelzen mit Aetzkali der Hauptsache nach Oxypurpurin liefert.

β-Dibromanthrachinon[1]: $C_6H_4\left\{\begin{array}{c|c|c} 1 & CO & 1 \\ 2 & CO & 2 \end{array}\right\}C_6H_4\left\{\begin{array}{c|c} 4 & Br \\ 3 & Br \end{array}\right.$

entsteht durch Oxydation von Tetrabromanthracen.

Darstellung. Man erwärmt 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 2 Thln. Kaliumdichromat und 5 bis 6 Thln. farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaction sehr heftig, es entweicht Brom in grosser Menge, und die Flüssigkeit schäumt zuweilen sehr stark. Sowie die Entwickelung der Bromdämpfe aufgehört hat, ist die Einwirkung vollendet. Man verdünnt alsdann mit Wasser, sammelt die hellgelb gewordene Masse auf einem Filter, wascht dieselbe aus, trocknet und krystallisirt sie aus Benzol um. Die Oxydation gelingt auch gut mit Eisessig und Chromsäure.

Das Dibromanthrachinon ist wenig in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform löslich und krystallisirt in hellgelben, bei 174 bis 175° schmelzenden Nadeln. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht es bei 200° in Alizarin über.

Nitroanthrachinon[2]: $C_6H_4\left\{\begin{array}{c|c|c} 1 & CO & 1 \\ 2 & CO & 2 \end{array}\right\}C_6H_3 | 3 | NO_2$.

entsteht beim Behandeln von Anthrachinon in der Hitze mit 10 bis 12 Thln. starker Salpetersäure oder besser durch Auflösen von Dibromanthracen unter Abkühlung in rauchender Salpetersäure und Eingiessen in Wasser. Es ist wenig in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in gelben, bei 230° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung geht es in ein bei 256° schmelzendes Amidoanthrachinon[3] über. Wird es mit Alkali geschmolzen, so entstehen reichliche Mengen von Alizarin.

α-Dinitroanthrachinon, Isodinitroanthrachinon[4]: $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, wird durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. einer Mischung gebildet, welche aus gleichen Raumtheilen concentrirter Salpetersäure (von 1,5 spec. Gew.) und Schwefelsäure (66°) besteht. Es ist wenig in Alkohol, Aether und Benzol, besser in Chloroform löslich und wird daraus in kleinen, gelben Krystallen erhalten, die beim Erhitzen gegen 252° zusammenbacken und bei höherer Temperatur sublimiren. Bei der Reduction geht es in α-Diamidoanthrachinon über, welches bei 236° schmilzt und in rothen Nadeln sublimirt.

---

[1]) Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Suppl. 7, 288; Perkin, Ber. (1880) 13, 1993. — [2]) Böttger u. Petersen, Ann. (1873) 166, 147; Claus u. Hertel, Ber. (1881) 14, 978. — [3]) Vergl. Ann. (1882) 212, 62. — [4]) Böttger u. Petersen, Ann. (1871) 160, 145; (1873) 166, 154; Gräbe u. Liebermann, Ber. (1870) 3, 905.

β-Dinitroanthrachinon[1]: $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$.
wurde beim Kochen von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt aus Steinkohlentheeröl in langen, gelben Nadeln oder Blättchen und liefert mit Anthracen, Reten und anderen Kohlenwasserstoffen gefärbte Verbindungen. Fritzsche[2]) bezeichnete den Körper aus letzterem Grunde als Reactif.

Amidoanthrachinon (resp. Diamidoanthrachinon)
wird nach dem D. R.-P. Nr. 6526 von Przibram u. Co. durch Erhitzen von Nitroanthrachinon (resp. Dinitroanthrachinon) mit Ammoniak und Zinkstaub und nachheriges Behandeln mit Luft erhalten. Es entsteht auch durch Erhitzen mit 3 Thln. Salmiakgeist allein unter einem Drucke von 3 bis 4 Atm. Durch Erhitzen der Nitro- oder Amidoanthrachinone mit 5 Thln. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydrid auf 100° entstehen rothe, violette oder blaue Farbstoffe, je nachdem man Zinn-, Thonerde- oder Chrombeize anwendet.

Anthrachinonsulfosäuren.

Caro, Gräbe und Liebermann[3]) und gleichzeitig W. H. Perkin[4]) erhielten im Jahre 1869 durch Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf Anthrachinon bei höherer Temperatur Anthrachinonsulfosäuren, aus welchen durch Erhitzen mit kaustischen Alkalien Alizarin entsteht. Gräbe und Liebermann[5]) gaben darauf an, dass bei jener Reaction ein Gemenge von Anthrachinonmonosulfosäure und Anthrachinondisulfosäure gebildet wird, von denen je nach den Bedingungen mehr von der einen oder anderen auftritt. Erhitzt man 1 Thl. Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. Schwefelsäure auf 250 bis 260°, so entsteht überwiegend Monosulfosäure. Wendet man auf 1 Thl. Anthrachinon 4 bis 5 Thle. Schwefelsäure an und erhitzt man so lange auf 270 bis 280°, bis auf Zusatz von Wasser kein Anthrachinon mehr ausfällt, so wird Disulfosäure erzeugt. In beiden Fällen erstarrt nach vollendeter Einwirkung das Gemisch beim Erkalten, da die entstandenen Sulfosäuren in Schwefelsäure wenig löslich sind. Caro[6]) fand dann, dass die aus Anthrachinon und Schwefelsäure gebildete Disulfosäure kein einheitlicher Körper ist, sondern aus zwei isomeren Substanzen besteht, welche später als α-Disulfosäure und β-Disulfosäure unterschieden wurden.

---

[1]) Fritzsche, Journ. pr. Chem. (1869) **106**, 287; Gräbe u. Liebermann, Ann. (1870), Supp. 7, 288. — [2]) Journ. pr. Chem. (1867) **101**, 338. — [3]) Engl. Patent vom 25. Juni 1869; Ber. (1870) **3**, 359. — [4]) Engl. Patent vom 26. Juni 1869. — [5]) Ann. (1871) **160**, 130. — [6]) Ber. (1876) **9**, 681.

Schon im Anfange der Darstellung des künstlichen Alizarins, im Jahre 1871, machte man die Beobachtung, dass das Alizarin selbst (Dioxyanthrachinon, Alizarin mit Blaustich) nur aus der Anthrachinonmonosulfosäure erhalten werden kann, während das Gemenge der Anthrachinondisulfosäuren kein Alizarin, sondern zwei Purpurine (Trioxyanthrachinone, Alizarin mit Gelbstich) liefert. Da es nun wesentlich darauf ankam, die Anthrachinonmonosulfosäure auf rationelle Weise darzustellen, so begann man an Stelle der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure die Anhydrid enthaltende Nordhäuser Schwefelsäure anzuwenden und diese bei niederer Temperatur auf Anthrachinon einwirken zu lassen. Es gelang jedoch auch nach dieser Methode nicht, die Monosulfosäure direct rein zu erhalten, sondern man war genöthigt, dieselbe aus dem Gemenge der Säuren abzuscheiden. Wurde das letztere mit Kalk neutralisirt, die Kalksalze in die Natriumsalze verwandelt und letztere eingedampft, so schieden sich zunächst weisse Krusten von anthrachinonmonosulfosaurem Natrium ab, welche beim Schmelzen mit Alkali ein Alizarin mit Blaustich lieferten. Man war jedoch immer noch gezwungen, das Anthrachinon mit der etwa 10 Proc. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure ziemlich hoch, bis gegen 270°, zu erhitzen. Dabei entstanden jedoch Nebenproducte, welche die Ausbeute an den Sulfosäuren beeinträchtigten. Unter Anderem bemerkte im Jahre 1873 J. J. Koch, dass unter diesen Umständen in den von den Sulfurirungskesseln abgehenden Röhren sich grössere Mengen von Phtalsäureanhydrid ansetzten, welche nur von einer tiefeingreifenden Zersetzung des Anthrachinons herrühren konnten. Da nun die Anwendung einer niederen Temperatur nicht zum Ziel führte, weil ein erheblicher Theil des Anthrachinons unverändert blieb, so stellte Koch zunächst Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon an. Er fand dabei, dass 2 Mol. Anhydrid 1 Mol. Anthrachinon bereits bei ca. 100° in die Disulfosäuren überführen, und dass dabei keine Phtalsäure auftritt. Disulfosäuren treten auch schon bei der Anwendung von 1 Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Anthrachinon auf, während die Anthrachinonmonosulfosäure nur bei einem grossen Ueberschuss von Anthrachinon gebildet wird. Da die Arbeit mit Schwefelsäureanhydrid im Grossen aber auf Schwierigkeiten stiess, so suchte Koch seinen Zweck dadurch zu erreichen, dass er sich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in Nordhäuser Säure eine Schwefelsäure von circa 40 Proc. Anhydridgehalt bereitete und dabei im Auge behielt, nur das in dieser Säure vorhandene Anhydrid (SO_3) zur Sulfurirung des Anthrachinons zu verwenden. In der That gelang es ihm, auf diese Weise das Problem zu lösen.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann man nun leicht nach Belieben entweder hauptsächlich Anthrachinonmonosulfosäure oder Anthrachinondisulfosäuren hervorbringen. Erhitzt man 1 Thl. 95 proc. Anthrachinon mit 1 Thl. 45 proc. Oleum so lange auf ca. 160 bis 170°, dass noch 20 bis 25 Proc. Anthrachinon unverändert bleiben, so sind 50 Proc. des verbrauchten Anthrachinons in Monosulfosäure, 25 Proc. in das Gemenge der Disulfosäuren übergegangen. Wendet man hingegen 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure an und erwärmt so lange, bis alles Anthrachinon verschwunden ist, so haben sich nur die Disulfosäuren gebildet.

Abweichend ist von den genannten Methoden das von Perkin im Grossen durchgeführte Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonsulfosäuren. Nach demselben wird Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Hierbei werden zuerst Dichloranthracendisulfosäuren, dann bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure Anthrachinondisulfosäuren gebildet. Es wird dabei also keine Anthrachinonmonosulfosäure und demnach bei der später erfolgenden Schmelze mit Alkali unter normalen Verhältnissen kein Alizarin erhalten.

Gräbe, Liebermann und Caro haben ausserdem noch ein Verfahren angegeben, nach welchem Anthrachinonsulfosäuren entstehen. Zu diesem Behuf wird Anthracen in Sulfosäuren verwandelt, welche letzteren mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Die Methode ist in der Technik jedoch nie zur Ausführung gekommen, weil zu derselben ein vollständig reines Anthracen angewendet werden müsste, da die Begleiter des Anthracens auch Sulfosäuren liefern und letztere keine oder unbrauchbare Farbstoffe geben. Ausserdem entstehen nach dieser Methode nicht den beiden Purpurinen entsprechende (α- und β-) Sulfosäuren, sondern die als χ- und ϱ-Sulfosäuren bezeichneten Substanzen.

Anthrachinonmonosulfosäure[1]):

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} |1|CO|1| \\ |2|CO|2| \end{array} \right\} C_6H_3|4|SO_3H,$$

wird bei Einwirkung von gewöhnlicher, concentrirter oder besser von starker, rauchender Schwefelsäure auf Anthrachinon erhalten.

Darstellung. 100 kg Anthrachinon und 100 kg vorher geschmolzene, 45 bis 50 Proc. Anhydrid enthaltende Säure werden in einen gusseisernen,

---

[1]) Ann. (1871) **160**, 132; Ber. (1879) **12**, 189, 589; Chem. Ind. (1878) **1**, 408; Monit. scientif. (1878) [3] **8**, 1159; (1879) [3] **9**, 422; Wurtz, Dictionnaire de chimie, Supp. 99.

emaillirten Kessel gebracht und unter Umrühren eine Stunde im Oelbade oder durch Gas allmählich auf 160° erhitzt. Man lässt dann das Reactionsproduct in kochendes Wasser langsam einfliessen, kocht noch einige Zeit und filtrirt das unveränderte Anthrachinon (20 bis 25 Proc.) mit einer Filterpresse ab. Dasselbe wird ausgewaschen und getrocknet und dient zu einer neuen Operation. Das Filtrat wird darauf mit Natronlauge neutralisirt und erkalten gelassen, wobei sich die grösste Menge des anthrachinonmonosulfosauren Natriums in Form weisser, silberglänzender Blättchen (Silbersalz) abscheidet. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindampfen noch mehr erhalten werden. Durch Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein dargestellt. Bei weiterer Concentration der Mutterlauge bis auf 30° B. scheidet sich der grösste Theil des Glaubersalzes ab. Wird das Filtrat davon zur Trockne abgedampft, so erhält man neben Glaubersalz die Natriumsalze der Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Schmelzen mit Alkali in Alizarin mit Gelbstich umgewandelt werden.

Die freie Säure wird aus ihren Blei- oder Barytsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Sie scheidet sich bei genügender Concentration der Lösung in feinen, gelben Blättchen ab. In Wasser ist sie leicht löslich und wird auch leicht von Alkohol, jedoch nicht von Aether aufgenommen. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure ausgefällt. Beim Schmelzen mit Aetznatron oder Aetzkali geht sie zuerst in *m*-Oxyanthrachinon und dann in Alizarin über. Wird die Anthrachinonmonosulfosäure mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein Amidoanthrachinon [1] (Schmelzp. 302°), welches bei der Reduction Amidoanthracen [2] liefert.

Die Salze der Anthrachinonmonosulfosäure sind in Wasser ziemlich schwierig löslich. Das Natriumsalz: $C_{14}H_7(SO_3Na)O_2 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, silberglänzenden Blättchen (Silbersalz). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 5,59 Thle., bei 100° 18,88 Thle. des Salzes. Das Calciumsalz: $(C_{14}H_7 . SO_3 . O_2)_2Ca + 2H_2O$, und das Baryumsalz: $(C_{14}H_7 . SO_3 . O_2)_2Ba + H_2O$, sind in Wasser sehr wenig löslich. Ebenso verhält sich das Bleisalz, welches mit 1 Mol. H_2O krystallisirt.

Anthrachinondisulfosäuren [3]: $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$.

Beim Erhitzen von Anthrachinon mit 2 bis 3 Thln. gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure auf eine höhere Temperatur entsteht ein Gemenge von zwei Anthrachinondisulfosäuren, welche durch Darstellung und Krystallisation ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Von diesen scheidet sich das Salz der α-Säure

---

[1] v. Perger, Ber. (1879) **12**, 1566. — [2] Römer, Ber. (1882) **15**, 224; Liebermann u. Bollert, Ber. (1882) **15**, 229; Ann. (1882) **212**, 56. — [3] Gräbe und Liebermann, Ann. (1871) **160**, 134; Auerbach, Das Anthracen, S. 92; Perkin, Ann. (1871) **158**, 323; Liebermann u. Dehnst, Ber. (1879) **12**, 1288; E. Schunck u. Römer, Ber. (1876) **9**, 678.

zuerst aus, während das leicht lösliche Salz der β-Säure in den Mutterlaugen bleibt. Die α-Anthrachinondisulfosäure wird vorwiegend erhalten, wenn man bei dem Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure eine hohe Temperatur anwendet; bei niederer Temperatur bildet sich besonders β-Anthrachinondisulfosäure. Die beiden Verbindungen werden auch gewonnen, wenn man Dichloranthracen mit Schwefelsäure erhitzt. Im Grossen werden beide Methoden (s. u.) ausgeführt.

Zwei andere Anthrachinondisulfosäuren entstehen bei der Oxydation der beiden Anthracendisulfosäuren mit Salpetersäure, und zwar geht die α-Anthracendisulfosäure, welche Chrysazin liefert, in χ-Anthrachinondisulfosäure über. Die isomere, Anthrarufin bildende β-Säure wird in ϱ-Anthrachinondisulfosäure verwandelt.

Darstellung von α- und β-Anthrachinondisulfosäuren. 1. Aus Anthrachinon. a) Mit Schwefelsäure. Man erhitzt in ganz derselben Weise, wie es bei der Darstellung der Monosulfosäure des Anthrachinons angegeben ist, 100 kg Anthrachinon mit 200 bis 300 kg rauchender Schwefelsäure auf 160 bis 170° so lange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Wasser löst und kein Anthrachinon mehr absetzt. Dann wird noch eine Stunde weiter erhitzt, um alle Monosulfosäure in Disulfosäure umzuwandeln, das Product in Wasser gegossen, mit Aetznatron neutralisirt und die Lösung abgedampft. b) Mit Schwefelsäure und Natriumpyrosulfat. 10 kg Anthrachinon werden mit 12 kg Natriumdisulfat und 40 kg englischer Schwefelsäure von 66° B. unter Druck fünf bis sechs Stunden auf 260 bis 270° erhitzt. Beim Auflösen und Filtriren bleibt das Natronsalz der Sulfosäure zurück [Girard[1])].

2. Aus Dichloranthracen[2]). Man erhitzt 175 kg Schwefelsäure auf 140 bis 160° und trägt allmählich 35 kg Dichloranthracen ein. Dabei tritt starkes Aufbrausen ein, und Salzsäure und schweflige Säure entweichen. Sobald alles Dichloranthracen eingetragen ist, steigert man die Temperatur bis auf 260° und erhält sie so lange, bis eine mit Glasstab herausgenommene Probe sich in Wasser klar und ohne Fluorescenz löst. Hierauf wird das Feuer entfernt, und man lässt das Reactionsproduct bis zum nächsten Morgen abkühlen. Bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht gleichzeitig etwas Anthrachinon und daraus Anthrachinonmonosulfosäure. Rauchende Schwefelsäure erzeugt nur die Disulfosäuren. Das erhaltene braune, der Melasse ähnliche Product wird sodann in grossen hölzernen Trögen mit Wasser verdünnt, durch Dampf zum Kochen erhitzt und mit Kalkbrei unter Umrühren versetzt, bis die Lösung neutral reagirt. Ist letzteres der Fall, so lässt man die Lösung und den Niederschlag von Gyps in eine Reihe unter dem Lösungstroge stehender Filter fliessen. Diese Filter sind flache, viereckige Kasten von Holz, deren Boden gitterartig von Ziegelsteinen bedeckt ist, über welchen sich zunächst eine drei Zoll hohe Schicht kleiner Kieselsteine, dann eine drei Zoll hohe Schicht ausgewaschenen Sandes und schliesslich ein mit Holzrahmen festgehaltenes grobes Segeltuch befindet.

---

[1]) Wagner's Jahresber. f. 1876, S. 948. — [2]) Journ. of the society of arts (1879) 27, 589.

Die von der Ziegelsteinschicht gebildeten Canäle stehen durch Röhren im Boden der Filterkästen mit zwei grossen, tiefer und seitlich liegenden Cylindern von Eisenblech in Verbindung. Letztere können durch eine Luftpumpe luftleer gemacht werden, wodurch das Filtriren der Kalksalze sehr beschleunigt wird. Man arbeitet nun so, dass der eine Cylinder die concentrirten Laugen, der andere die Waschwässer aufnimmt. Zum vollständigen Ausziehen der Kalksalze der Sulfosäuren ist erforderlich, den beim ersten Filtriren bleibenden Rückstand vom Filter zu nehmen, nochmals auszukochen und zu filtriren. Schliesslich wird das Filtrat mit directem Feuer oder durch Dampf so weit concentrirt, dass die Lösung 15 Proc. Kalksalze enthält, und mit der genügenden Menge krystallisirter Soda versetzt. Der kohlensaure Kalk scheidet sich rasch ab, man hebt die Lösung mit einem Heber ab und dampft sie so weit ein, bis sie 30 Proc. Natronsalz enthält. Das so erhaltene Product wird direct auf Alizarin für Gelbstich verarbeitet. Es enthält wesentlich die dem Anthrapurpurin entsprechende β-Anthrachinondisulfosäure, ausserdem geringere Mengen von α-Säure, deren Salz sich mit etwas β-Salz nach einiger Zeit aus der Lauge abscheidet. Auch geringere Mengen von Monosulfosalz finden sich darin, welche jedoch in den Mutterlaugen gelöst bleiben. b) Die Ueberführung des Dichloranthracens in Anthrachinondisulfosäuren kann nach Perkin auch derart geschehen, dass man ersteres zunächst mit 4 bis 5 Thln. concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt und so in Dichloranthracendisulfosäuren umwandelt. Letztere werden dann in 3 bis 4 Thln. Wasser gelöst und so lange mit überschüssigem Braunstein gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr fluorescirt. Dann wird Kalkmilch zugegeben und das Reactionsproduct wie nach a) weiter verarbeitet.

Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze.

Von den freien Säuren sind die α- und β-Verbindung bekannt. Beide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Die α-Säure bildet eine goldgelbe, krystallinische Masse, die isomere β-Säure krystallisirt in schönen, goldgelben Blättchen. Die Salze beider Säuren haben die Eigenschaft, 1 Mol. Krystallwasser hartnäckig zurückzuhalten und dasselbe erst beim Erhitzen auf ca. 150° zu verlieren. Die Salze der α-Säure sind schwer in Wasser löslich und krystallisiren schlecht. Dagegen sind die entsprechenden Verbindungen der β-Säure leicht löslich und zeichnen sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus. Von der χ- und ϱ-Säure sind nur die Natriumverbindungen bekannt. Der Krystallwassergehalt der bis jetzt untersuchten Salze ergiebt sich aus folgender Tabelle:

	α	β	χ	ϱ
Natriumsalz	7 Mol.	4 Mol.	4 Mol.	5 Mol.
Baryumsalz	1 „	2 „	—	
Bleisalz	1 „	1 „	—	—

Beim Schmelzen mit Alkali verhalten sich die vier Anthrachinondisulfosäuren ganz analog der Anthrachinonmonosulfosäure. Ebenso wie die letztere zuerst in Oxyanthrachinon und dann unter Aufnahme von Sauerstoff in ein Dioxyanthrachinon (Alizarin) übergeht, liefert jede der vier Disulfosäuren zunächst ein Dioxyanthrachinon, aus welchem dann durch Aufnahme von Sauerstoff ein Trioxyanthrachinon gebildet wird.

Der Zusammenhang der genannten Substanzen ergiebt sich aus folgender Uebersicht:

Anthracen

Anthrachinon — (α- u. β-) Anthracendisulfosäuren

Monosulfosäure — (α- u. β-) Disulfosäuren — (χ- u. ϱ-) Anthrachinondisulfosäuren

Monosulfosäure	α	β	χ	ϱ
m-Oxyanthrachinon	Anthraflavinsäure	Isoanthraflavinsäure	Chrysazin	Anthrarufin
Alizarin	Flavopurpurin	Isopurpurin	Oxychrysazin (Oxyanthrarufin).	

Beim Verschmelzen der χ- und ϱ-Disulfosäure mit Aetzkali während längerer Zeit bei einem unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrade bilden sich Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure [1]). Hieraus ergiebt sich die Constitution des Anthrarufins und demgemäss auch die der ϱ-Disulfosäure.

Methylanthrachinon [2]): $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} |1|CO|1| \\ |2|CO|2| \end{matrix} \right\} C_6H_3|4|CH_3$.

Das Methylanthrachinon entsteht nach O. Fischer bei der Oxydation von Methylanthracen in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure. Es kann auch durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure erhalten werden; im letzteren Falle bildet sich daneben aber stets Anthrachinon und Anthrachinoncarbonsäure.

Es ist ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 163° (nach Wachendorff und Zincke bei 177 bis 179°) schmelzenden Nadeln. Durch Oxydation mit Eisessig und Chromsäure geht es in Anthrachinoncarbonsäure über. Mit Zinkstaub und Natronlauge zeigt es die Anthrachinonreaction. Wird es in Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt, so entsteht ein Bromproduct, aus welchem beim Schmelzen mit Kali das dem Alizarin sehr ähnliche Methylalizarin gebildet wird.

---

[1]) Ber. (1879) 12. 1290. — [2]) Ber. (1875) 8. 675; (1882) 15. 1820; (1883) 16. 695, 2609.

Säuren.

Benzoësäure: $C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Benzolring mit CO_2H).

wurde 1608 von Blaise de Vigenère im Benzoëharz entdeckt und als Benzoëblumen in seinem *Traité du feu et du sel* erwähnt. Ihre Darstellung aus Benzoëharz beschrieb 1755 Scheele. Derselbe lehrte sie auch 1785 aus Harn gewinnen. Letzteres Verfahren war schon einige Jahre frührer (1776) von Rouelle angewendet worden. Ihre Zusammensetzung wurde 1832 durch Liebig und Wöhler[1]) festgestellt. Diese nahmen in ihr und ihren Abkömmlingen das Radical Benzoyl: C_7H_5O, an. Mitscherlich[2]) betrachtete sie 1834 als ein Kohlensäurederivat des Benzols. Seit dieser Zeit ist die Benzoësäure wie keine andere organische Säure ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[3]) gewesen, welche für die theoretische Chemie grosse Wichtigkeit besitzen. Die Benzoësäure findet sich in verschiedenen Harzen und Balsamen, namentlich in der Benzoë, ferner in ätherischen Oelen und ist auch sonst im Pflanzenreiche häufig anzutreffen, so z. B. in verschiedenen Wiesengräsern, im Waldmeister, in den Preisselbeeren etc. Aus den Gräsern geht sie in die Thierkörper der Pflanzenfresser über und wird in den Nieren in Hippursäure, welche im Harn austritt, umgewandelt. Künstlich kann die Benzoësäure auf verschiedenen Wegen gewonnen werden, z. B. durch Oxydation des Toluols und derjenigen dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate, welche neben dem Phenylrest nur eine Seitenkette besitzen. Sie entsteht demnach aus Benzylchlorid, Aethylbenzol, Zimmtsäure etc. Synthetisch kann sie aus Benzol erhalten werden, wenn man dasselbe in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlensäure behandelt.

Darstellung. Die Benzoësäure wurde früher aus Benzoëharz oder aus der Hippursäure (Benzoylglycocoll) des Harns der Pferde oder Rinder dargestellt. Heute wird der grösste Theil der Benzoësäure künstlich aus Toluol und zwar entweder aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid oder aus Abfällen von der Darstellung dieser Chloride oder des daraus hergestellten Benzaldehyds gewonnen. Sie entsteht ferner durch Zersetzen von Benzotrichlorid mit Wasser bei höherer Temperatur[4]).

---

[1]) Ann. (1832) 3, 249. — [2]) Ann. (1834) 9, 39. — [3]) Vergl. die Beschreibung der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie (1880) 3, 381—694; Chemie der Benzolderivate (1880) 2, 131—144. — [4]) Vergl. D. R.-P. Nr. 82927 und 85493.

Die Benzoësäure ist ziemlich schwer (in circa 500 Thln. bei 10°) in kaltem, leichter in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

100 Thle.	Wasser	von	25°	lösen	0,3	Thle. Benzoësäure,
		„	100°	„	5,0	„ „
100 „	Alkohol	„	15°	„	46,68	„ „
		„	78°	„	93,36	„ „
100 „	Aether	„	15°	„	31,35	„ „

Sie bildet lange, biegsame, undurchsichtige Nadeln, welche bei 120° schmelzen und bei 250° destilliren, aber schon weit unter ihrem Siedepunkte sublimiren.

Die reine Benzoësäure schmilzt nicht unter kochendem Wasser; kleine Verunreinigungen ertheilen ihr jedoch die Eigenschaft, unter Wasser zu schmelzen, machen sie ausserdem in Wasser leichter löslich und veranlassen die Bildung kleinerer Krystalle. So wird die aus rohem Benzotrichlorid dargestellte, mit Chlorbenzoësäuren verunreinigte Säure nicht in den schönen, spiessigen Krystallen der Harnbenzoësäure, sondern meistens als eine leichte, blätterige Krystallmasse erhalten.

Mit Wasserdampf ist sie ziemlich leicht flüchtig (1 g destillirt mit 2 Liter Wasser). Diese Methode ist sehr geeignet, sie von anderen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanzen zu befreien und in reinem Zustande zu erhalten. In einigen Fällen empfiehlt es sich auch, die verunreinigte Benzoësäure durch Kochen mit übermangansaurem Kalium zu reinigen.

Die Dämpfe der sublimirenden oder mit Wasser destillirenden Säure reizen zum Husten.

Wird die Benzoësäure mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk destillirt, so liefert sie Benzol und Kohlensäure. Oxydationsmittel greifen die Benzoësäure nur schwierig an. Aus Benzoësäure und Phosphorsuperchlorid entstehen Benzoylchlorid, Salzsäure und Phosphoroxychlorid:

$$C_6H_5.CO.OH + PCl = C_6H_5.CO.Cl + HCl + POCl_3.$$

Wird Benzoësäure mit Schwefelcyankalium oder besser mit Rhodanblei destillirt, so wird Benzonitril erhalten. Beim Erhitzen von Benzoësäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während einiger Stunden auf 180 bis 200° entsteht nach Kollarits und Merz Benzophenon: $C_6H_5.CO.C_6H_5$, mit Dimethylanilin erhielt O. Fischer unter denselben Bedingungen Benzoyldimethylanilin: $C_6H_5.CO.C_6H_4N(CH_3)_2$.

Chlor, Chlorgemische oder Brom wirken substituirend auf Benzoësäure ein und erzeugen gechlorte und gebromte Benzoë-

säuren. Jod und Jodsäure bilden Jodbenzoësäure. Durch Chromhyperfluorid wird sie in die bei 232° schmelzende Difluorbenzoësäure umgewandelt. Starke Salpetersäure, ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salpeter und Schwefelsäure führen die Benzoësäure in Nitrobenzoësäuren über.

Wird Benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid oder rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht Sulfobenzoësäure. Bei allen diesen Reactionen findet der Eintritt des Chlors, Broms, Jods und der Sulfogruppe zunächst vorwiegend an der Metastelle statt. Bei der Einwirkung der Salpetersäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Metanitrobenzoësäure, daneben aber auch Orthonitrobenzoësäure (22 bis 25 Proc.) und wenig (2 Proc.) Paranitrobenzoësäure.

Verwendung. Der grösste Theil der Benzoësäure dient zur Darstellung von Anilinblau, Azo- und Anthracenfarbstoffen. Sie wird ferner zu medicinischen Zwecken verwendet, und zwar kommt hierbei fast ausschliesslich die aus Harz gewonnene Benzoësäure in Anwendung, welcher wegen eines beigemengten flüchtigen Oeles der Vorrang eingeräumt wird; Pietro Toninetti empfahl sie zur Corservirung anatomischer Präparate und zwar in einer Lösung von gleichen Theilen Aether und der 20fachen Menge Spiritus. Auch soll sie zu Tabaksaucen und als Mordant in der Zeugdruckerei benutzt werden.

Handelsproduct und Prüfung. Die im Handel vorkommende Benzoësäure enthält häufig, wenn sie aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid dargestellt ist, Chlorbenzoësäure. Auf Chlor prüft man durch Glühen der Säure mit einem Stückchen Natrium. Grössere Mengen von Chlorbenzoësäure sollen bei der Anilinblaudarstellung schädlich wirken. Die zu untersuchende Säure muss ferner den richtigen Schmelzpunkt besitzen und sich in kochendem Wasser leicht und ohne Rückstand lösen. Zur Bestimmung wird sie in Normalnatronlauge gelöst und mit Normalsäure austitrirt.

Salze. Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche leicht in wässeriger Lösung die Carbonate zersetzt und Salze liefert, die in Wasser und Alkohol meistens löslich sind. Das Ammoniaksalz: $C_6H_5 . CO_2 . NH_4$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen Krystallen. Das in Wasser sehr leicht lösliche Kalisalz: $C_6H_5 . CO_2K + 3H_2O$, bildet verwitternde Blättchen; das benzoësaure Natrium: $C_6H_5 . CO_2Na + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in verwitternden Nadeln, welche in 13 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Es wird als Mittel gegen Tuberculose (Inhalation) und Diphtheritis vorgeschlagen. Das Kalksalz: $(C_6H_5 . CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in 29 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rhombischen, verwitternden Nadeln. Bei der trockenen Destillation geht es in Benzophenon: $C_6H_5 . CO . C_6H_5$, über, mit ameisensaurem Kalk ge-

mengt und destillirt liefert es Benzaldehyd, mit essigsaurem Kalk Acetophenon: $C_6H_5.CO.CH_3$, welches unter dem Namen Hypnon als Schlafmittel Verwendung findet. Das benzoësaure Eisen ist ein voluminöser, fleischfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag, welcher auf Zusatz von Eisenchlorid zu einem löslichen benzoësauren Salz abgeschieden wird. Es dient in der Analyse zur Erkennung der Benzoësäure. Die Lösung der freien Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt. Das benzoesaure Blei wird nicht aus den Lösungen der freien Säure, wohl aber aus den der benzoësauren Alkalien auf Zusatz von essigsaurem Blei als weisser, flockiger, in einem Ueberschuss der Bleilösung löslicher Niederschlag ausgeschieden.

Ausserdem finden noch die Benzoate von Lithium, Magnesium (gegen Tuberculose) und Quecksilber in der Medicin Verwendung.

Benzoësäuremethyläther: $C_6H_5.CO.OCH_3$

entsteht bei dem Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung von Benzoësäure oder auch durch Destillation von Methylalkohol (1 Thl.) mit Benzoësäure (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Er bildet eine angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit, welche bei 198,5° siedet.

Benzoësäureäthyläther: $C_6H_5.CO.OC_2H_5$,

wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid oder Benzoësäure und Schwefelsäure auf Aethylalkohol erhalten und ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol oder Aether mischbare, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,05 spec. Gew. bei 16°, welche nach Linnemann bei 211,16° siedet. Mit den Wasserdämpfen ist es so reichlich flüchtig, dass 1 Vol. des Aethers mit 5,8 Vol. Wasser destillirt.

Für medicinische Zwecke werden ausserdem die Benzoësäureäther von *p*-Kresol (Schmelzp. 71°), Eugenol (Schmelzp. 70,5°) und *β*-Naphtol (Benzosol) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf diese Phenole hergestellt.

Benzoylchlorid: $C_6H_5.CO.Cl$,

wird bei der Einwirkung von Phosphorchlorid oder Schwefelchlorid auf Benzoësäure erhalten und bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem Geruch, welche bei 198,5° siedet. Es sinkt, in Wasser gegossen, anfangs unter und zersetzt sich dann langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Salzsäure und Benzoësäure. Mit Alkohol, selbst verdünntem, bildet es den durch seinen Geruch leicht kenntlichen Benzoësäureäthyläther und

ist daher sehr geeignet, um kleine Mengen Alkohol nachzuweisen. Wird Benzoylchlorid mit benzoësaurem Natrium erwärmt, so liefert es Benzoësäureanhydrid. Ammoniak verwandelt es in Benzamid, Anilin in Benzanilid.

Das Benzoylchlorid ist neben dem unten erwähnten Benzoësäureanhydrid das geeignetste Mittel, um die Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen einzuführen und so Benzoësäureäther, Benzamide und überhaupt Benzoylverbindungen zu erzeugen.

Von Phosphorsuperchlorid wird Benzoylchlorid in Benzotrichlorid umgewandelt. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin am Rückflusskühler oder im geschlossenen Rohre auf 150 bis 180° wird Dimethylamidodibenzoylbenzol: $C_6H_3\begin{cases}N.(CH_3)_2\\(C_6H_5.CO)\\(C_6H_5.CO)\end{cases}$, hervorgebracht. Versetzt man jedoch ein Gemenge von Benzoylchlorid (1 Thl.) und Dimethylanilin (2 Thle.) mit Chlorzink (1/2 Thl.) und erhitzt dasselbe auf dem Wasserbade, so entsteht Monobenzoyldimethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}N.(CH_3)_2\\(C_6H_5.CO)\end{cases}$, Malachitgrün und Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Benzoësäureanhydrid: $(C_6H_5.CO)_2O$,

wurde 1852 von Gerhardt zuerst dargestellt.

Es entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natrium (auch in Gegenwart von Phosgen, D. R.-P. Nr. 29669), wasserfreie Oxalsäure (Anschütz), salpetersaures Blei oder oxalsaures Kalium oder beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid (1 Thl.) mit benzoësaurem Natrium (6 Thln.) auf 150°, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist.

Es bildet schiefe, rhombische, bei 42° schmelzende Prismen, welche bei 360° (Thermometer ganz im Dampf) destilliren. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich, von Wasser wird es allmählich in Benzoësäure verwandelt. Gegen Alkohole, Phenole, Ammoniak und substituirte Ammoniake verhält es sich wie Benzoylchlorid.

Benzanilid: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$,

bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit Benzoësäure, Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 163° schmelzen.

Es wird als Antipyreticum bei Kinderkrankheiten angewendet.

o-Chlorbenzoësäure: [Benzolring mit CO_2H und Cl in *o*-Stellung],

wird durch Oxydation von *o*-Chlortoluol mit Kaliumpermanganat (Graebe) oder aus Anthranilsäure nach dem Verfahren von Sandmeyer dargestellt. Schmelzp. 137°. Liefert beim Nitriren die bei 165° schmelzende *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure.

Nitrobenzoësäuren.

Die drei der Theorie nach möglichen Modificationen der Mononitrobenzoësäure sind bekannt. Sie entstehen gleichzeitig, wenn Benzoësäure mit Salpetersäure, resp. Salpeter und Schwefelsäure behandelt wird, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Als Hauptproduct wird nämlich bei der Nitrirung der Benzoësäure die *m*-Nitrobenzoësäure gebildet; ca. 25 Proc. der Reactionsproducte sind *o*-Nitrobenzoësäure, während die *p*-Nitrobenzoësäure nur in sehr kleiner Menge (ca. 2 Proc.) entsteht. Die *o*-Nitrobenzoësäure und die *p*-Nitrobenzoësäure werden geeigneter durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole dargestellt.

o-Nitrobenzoësäure: [Benzolring mit CO_2H und NO_2 in *o*-Stellung],

wird durch Oxydation von *o*-Nitrotoluol mit mässig verdünnter Salpetersäure (z. B. 250 g *o*-Nitrotoluol mit 1 Liter starker Salpetersäure und 400 g Wasser) oder Kaliumpermanganat dargestellt. Sie schmilzt bei 147° und ist bei 16,5° in 163 Thln. Wasser löslich. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv süss.

m-Nitrobenzoësäure: [Benzolring mit CO_2H und NO_2 in *m*-Stellung].

Darstellung. Ein Gemenge von 1 Thl. nach dem Schmelzen und Erstarren fein geriebener Benzoësäure und 2 Thln. fein geriebenem Salpeter wird in 3 bis 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure eingetragen und dann so lange erwärmt, bis das Gemisch der Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht oben schwimmt. Man lässt dann erkalten, hebt den festen Kuchen, der aus den Nitrobenzoësäuren besteht, ab, wäscht ihn mit Wasser und neutralisirt ihn in der 20fachen Menge siedenden Wassers mit Barythydrat. Aus dem Filtrat krystallisirt der grösste Theil der *m*-Säure als Barytsalz aus. Die

Mutterlauge wird zur Trockne gedampft und der Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen. Dabei geht das leicht lösliche *o*-nitrobenzoësaure Baryum in Lösung, während der Rückstand die Barytsalze der *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Nitrobenzoësäure enthält. Löst man diesen Rückstand in der 20fachen Menge Wasser auf und lässt die erhaltene Lösung erkalten, so krystallisirt *m*-nitrobenzoësaurer Baryt aus, während die Mutterlauge das Salz der *p*-Nitrobenzoësäure enthält. Die freien Säuren werden durch Salzsäure aus dem Barytsalze abgeschieden.

Die Säure schmilzt bei 140 bis 144° und löst sich in 425 Thln. Wasser bei 16,5°.

p-Nitrobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1] & CO_2H \\ [4] & NO_2\end{cases}$,

schmilzt bei 240°. Sie löst sich bei 17° in 1200 Thln. Wasser, bei 100° in 140 Thln.

Amidobenzoësäuren.

Die Mononitrobenzoësäuren gehen bei der Reduction in Monoamidobenzoësäuren über.

o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure): $C_6H_4(CO_2H)(NH_2)$ [Benzolring mit CO_2H und NH_2 in o-Stellung],

wid technisch aus Phtalimid nach D. R.-P. Nr. 55988 (Badische Anilin- u. Sodafabrik) durch Behandeln mit unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen und Alkalien (resp. Chlorkalk), oder nach D. R.-P. Nr. 94629 durch Oxydation von Acet-*o*-toluidin mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Magnesiumsulfat dargestellt. Nach dem letzteren Verfahren entsteht zunächst Acetanthranilsäure.

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 55988.

Die Untersuchungen von A. W. Hofmann, betreffend die Einwirkung von Brom und Alkalien auf Amide[1]), ergaben, dass hierbei die Säureamide unter Austritt von Kohlensäure in die Amine übergehen. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp fanden später, dass auch durch unterbromigsaures Kali aus diesen Säureamiden die Amine gebildet werden[2]). Sie constatirten ferner eine ganz ähnliche Umsetzung der Säureimide. So führten sie Succinimid durch Einwirkung von unterbromigsaurem Kali in β-Amidopropionsäure über[3]). Ein analoger Vorgang liegt dem folgenden, von Phtalimid ausgehenden Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure zu Grunde.

Anthranilsäure bildet sich, wenn man 1 Mol. Phtalimid bei Gegenwart von fixen Alkalien oder von Erdalkalien [KOH, $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$] und Wasser mit 1 Mol. eines unterchlorigsauren oder unterbromig-

---

[1]) Ber. (1881) **14**, 2725; (1882) **15**, 407, 752, 762. — [2]) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas **5**, 252; **6**, 373; **8**, 173. — [3]) Verslagen en Mededeelingen der Koninkl. Akademie von Wetensch., Afd. Natuurkunde **3** [7], 216.

sauren Salzes (es werden die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumsalze benutzt) zusammenbringt und die Mischung erwärmt. Anthranilsäure wird auch gebildet, wenn man in der alkalischen Phtalimidlösung selbst durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom ein Hypochlorit oder Hypobromit sich bilden lässt und dann erwärmt. Man kann auch nach dem ursprünglich von A. W. Hofmann für Amide der Monocarbonsäuren angegebenen Verfahren Phtalimid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) übergiessen, dann überschüssiges Alkali langsam zufügen und schliesslich erwärmen.

Alle diese Modificationen lassen sich, im Grunde genommen, auf eine Reaction zurückführen, welche bei Anwendung von Natronhydrat und unterchlorigsaurem Natron durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH + 3\,NaOH + NaOCl$$
$$= C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\COONa\end{smallmatrix} + CO_3Na_2 + NaCl + H_2O.$$

Statt der Verbindungen des Natriums können die entsprechenden Verbindungen von Kalium oder der Erdalkalien, und statt des Hypochlorits ein Hypobromit genommen werden. Nur ist, um gute Ausbeute zu erzielen, stets darauf zu achten, dass man im Verhältniss zu Phtalimid das unterchlorig- oder unterbromigsaure Salz genau nach den durch die Gleichung bedingten Mengenverhältnissen anwendet, und dass mindestens so viel Alkali oder Erdalkali genommen wird, als die Gleichung angiebt.

Auch kann man von der Phtalaminsäure ausgehen, die sehr leicht [1]) aus dem Phtalimid entsteht, und diese in derselben Weise, wie das Imid, in Anthranilsäure umwandeln.

Gute Ausbeuten wurden bei Einhaltung der folgenden Bedingungen erhalten: 1 Gewthl. fein vertheiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit 2 Gewthln. festem Natronhydrat und 7 Gewthln. Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann giebt man unter beständigem Rühren 10 Gewthle. einer auf 5,06 Proc. NaOCl-Gehalt eingestellten Hypochloritlösung bei und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80° C., bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und giebt einen genügenden Ueberschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Theil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtrirt und wascht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches, anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

2. Nach D. R.-P. Nr. 94629.

5 kg Acet-*o*-toluidid und 10,33 kg krystallisirtes Magnesiumsulfat werden mit 600 Liter Wasser in einem mit Rührer, Thermometer und Wasserbad versehenen emaillirten Kessel auf 75 bis 80° erhitzt, bis klare Lösung entstanden ist, und dann unter Rühren 14,6 kg krystallisirtes Kaliumpermanganat mit einem Male zugegeben. Die Temperatur steigt dabei auf 85° und wird bis zum völligen Verschwinden des Permanganats, d. i. z. B. etwa anderthalb Stunden, auf dieser Höhe gehalten. Die heisse Lösung wird filtrirt und das eingeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

---

[1]) Vergl. Aschan, Ber. (1886) 19, 1401.

Die als farbloser Niederschlag abgeschiedene Acetanthranilsäure wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, gepresst und bei 70° getrocknet.

Anthranilsäure krystallisirt in farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Beim Behandeln mit Monochloressigsäure liefert sie die Phenylglycincarbonsäure, welche zur Darstellung von künstlichem Indigo dient.

Ihr Methyläther ist im Orangenblüthenöl [Neroliöl [1])] und im Jasminblüthenöl [2]) enthalten und ein Theil des riechenden Bestandtheiles dieser Oele. Er lässt sich darstellen, wenn man eine Lösung von Anthranilsäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang am Rückflusskühler kocht, das entstandene Estersalz mit Soda zersetzt und den freien Ester mit Wasserdampf abtreibt.

Der Ester schmilzt bei 24,5° und siedet (bei 11 mm Druck) bei 127°. Das salzsaure Salz schmilzt bei 178°.

Der Aethyläther hat als Riechstoff keine Bedeutung.

m-Amidobenzoësäure: CO_2H / NH_2,

ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol oder Aether löslich und krystallisirt in kleinen, bei 173 bis 174° schmelzenden Nadeln.

p-Amidobenzoësäure: CO_2H / NH_2

krystallisirt in Nadeln, die bei 186 bis 187° schmelzen.

Dimethyl-*p*-amidobenzoësäure: CO_2H / $N(CH_3)_2$,

entsteht, wenn man *p*-Amidobenzoësäure in Alkohol mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt, oder einfacher durch Einwirkung von Phosgen in der Kälte auf Dimethylanilin und Zersetzung des dabei erhaltenen krystallinischen Chlorids: $C_6H_4 \begin{cases} [1] \, COCl \\ [4] \, N(CH_3)_2 \end{cases}$, durch

[1]) E. und H. Erdmann, Ber. (1899) 32, 1213; Walbaum, Journ. pr. Chem. (1899) 59, 350. — [2]) A. Hesse, Ber. (1899) 32, 2616.

Wasser. Sie krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 235° schmelzenden Nadeln. Sie ist in Alkalien und Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich.

p-Diäthylamidobenzoësäure: C_6H_4 (Benzolring) mit CO_2H (oben) und $N(C_2H_5)_2$ (unten).

wird am einfachsten durch Zersetzung ihres Chlorids, welches aus Phosgen und Diäthylanilin entsteht, gebildet. Sie schmilzt bei 188°. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen.

Sulfobenzoësäure[1]).

Durch Sulfuration von Benzoësäure entsteht als Hauptproduct *m*-Sulfobenzoësäure, in kleinerer Menge wird gleichzeitig *p*-Sulfobenzoësäure gebildet. Um *o*- und *p*-Sulfobenzoësäure darzustellen, geht man von den entsprechenden Sulfosäuren des Toluols aus, welche sich als Hauptproduct bei der Sulfurirung des Toluols bilden.

o-Sulfobenzoësäure[2]): Benzolring mit CO_2H und SO_3H (benachbart).

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von *o*-Benzoylsulfamidid (s. u.) mit concentrirter Salzsäure auf 150° oder durch Behandeln der Diazoverbindung der Anthranilsäure mit alkoholischer schwefliger Säure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen, monoklinen, bei 240° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln. Durch Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Aetzkali oder Aetznatron entsteht Salicylsäure.

Das Barytsalz: $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet Nadeln, welche in Wasser löslich sind.

o-Sulfamidbenzoësäure: Benzolring mit CO_2H und $SO_2.NH_2$ (benachbart).

Das Kaliumsalz dieser Säure wird durch Oxydation von *o*-Toluolsulfamid: $C_6H_4 \begin{cases} [1] CH_3 \\ [2] SO_2.NH_2 \end{cases}$, mit Kaliumpermanganat erhalten. Ihre Salze sind beständig; die freie Säure kann nicht dargestellt

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie III, 663. — [2]) Remsen, Ann. (1875) 178, 293; Fahlberg u. Remsen, Ber. (1879) 12, 471. Bettinger, Ber. (1875) 8, 376; Wiesinger, Ber. (1879) 12, 1349.

werden, da auf Zusatz von Salzsäure zu den Salzen der *o*-Sulfamidbenzoësäure sofort unter Abspaltung von Wasser das innere Anhydrid der Säure, das unten beschriebene *o*-Benzoylsulfamidid, ausgeschieden wird.

Die Salze bilden in Wasser leicht lösliche, süss schmeckende Nadeln. Das Barytsalz enthält $4^1/_2$ Mol., das Magnesiasalz $6^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

o-Benzoylsulfamidid: $C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!>\!NH.$

Das von Fahlberg[1]) entdeckte *o*-Benzoylsulfamidid, das innere Anhydrid der *o*-Sulfamidbenzoësäure, besitzt eine ausserordentliche Süssigkeit; es ist 500 mal süsser als Rohrzucker. Fahlberg hat daher den Körper unter dem Namen Saccharin als Surrogat für die Zuckerarten eingeführt. Es führt ausserdem noch folgende Bezeichnungen im Handel: Benzoësäuresulfinid, Zuckerin, Süssstoff etc.

Darstellung. Man verwandelt *o*-Toluolsulfosäure mittelst Phosphorchlorid in *o*-Toluolsulfochlorid und letzteres mit Ammoniak in *o*-Toluolsulfamid. Bei der Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat entsteht *o*-Sultaminbenzoësäure, welche unter Abspaltung von Wasser in ihr Anhydrid, das Benzoësäuresulfinid, übergeht.

Das Benzoësäuresulfinid ist ein weisses, bei 224° schmelzendes Pulver, welches in etwa 400 Thln. Wasser löslich ist. Das Natriumsalz kommt als Saccharin, leicht löslich, in den Handel. Mit Krystallwasser krystallisirt heisst es Crystallose.

Es wird an Stelle von Rohrzucker zum Süssen von Nahrungs- und Genussmitteln verwendet.

m-Sulfobenzoësäure: $C_6H_4(CO_2H)(SO_3H)$,

wird durch Sulfuriren von Benzoësäure dargestellt.

Darstellung[2]). 500 g Benzoësäure werden mit 1 kg rauchender Schwefelsäure von circa 20 Proc. Anhydridgehalt übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetze erwärmt. Schon bei 40 bis 50° löst sich die Benzoësäure auf, und bei gesteigerter Temperatur färbt sich der Inhalt des Kolbens intensiv dunkel unter mässiger Entwickelung von schwefliger Säure. Die Reactionsmasse wird so lange auf 210° erhalten, bis eine Probe in Wasser vollständig in Lösung geht, was nach fünfstündigem Erhitzen der Fall ist. Die erkaltete Schmelze giesst man sodann in 2 Liter kaltes Wasser oder Eis-

---

[1]) Fahlberg und Remsen, Ber. (1879) 12, 471. — [2]) Offermann, Ann. (1894) 280, 5.

filtrirt, wenn nothig, und giesst das Filtrat in 5 Liter kochende concentrirte Kochsalzlösung unter Zusatz von 150 g festem Kochsalz. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse von saurem *m*-benzoësulfosaurem Natron wird mit einer kalten gesättigten Kochsalzlösung ausgewaschen und schliesslich durch Pressen von den letzten Antheilen an Mutterlauge befreit.

Zur weiteren Reinigung wird das Salz nochmals aus kochender gesättigter Kochsalzlösung umkrystallisirt und so das saure *m*-benzoësulfosaure Natron in weissen Nadeln erhalten. Die nach dem Abpressen erhaltenen Kuchen werden bei 100° getrocknet; die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwas über 90 Proc.

Disulfobenzoësäure: $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)_2$ [Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, HO_3S, SO_3H],

wird durch Erhitzen von Benzoësäure mit englischer Schwefelsäure auf ca. 200° dargestellt.

Oxybenzoësäuren.

Von den drei bekannten Monooxybenzoësäuren: Salicylsäure (*o*-Oxybenzoësäure), *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure wird vorwiegend nur die erstere im Grossen dargestellt.

Salicylsäure: $C_6H_4(CO_2H)(OH)$ [Strukturformel: Benzolring mit CO_2H und OH in Orthostellung],

findet sich in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* und als Methyläther in dem flüchtigen Oele (Wintergrünöl) von *Gaultheria procumbens, punctata* und *leucocarpa*. Künstlich wird sie im Grossen nach Schmitt (D. R.-P. Nr. 29 939) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium bei ca. 150° dargestellt. Sie wird nach D. R.-P. Nr. 73 279 auch durch Erhitzen von Phenol mit Potasche und Kohlensäure im Autoclaven bei 130 bis 160° erhalten (Marasse).

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 29 939.

a) Die trockenen Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung der trockenen Kohlensäure so lange ausgesetzt, als Absorption stattfindet. Es bilden sich hierbei quantitativ die Alkali- bezw. die Erdalkalisalze des sauren kohlensauren Esters, speciell aus dem Phenolnatrium Phenylnatriumcarbonat:

$$C_6H_5 . ONa + CO_2 = C_6H_5 . O . CO . O . Na.$$

Werden diese Salze auf 120 bis 140° in einem luftdicht geschlossenen Digestor einige Stunden erhitzt, so geht die moleculare Umlagerung in das einfach salicylsaure Salz ohne Abspaltung von Phenol quantitativ vor sich.

und speciell lagert sich das Phenylnatriumcarbonat in salicylsaures Natrium nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . O . CO . ONa = C_6H_4(OH)COONa.$$

Beim Oeffnen des Gefässes ist kein Ueberdruck vorhanden. Das absolut trockene, staubförmige, salicylsaure Salz wird in Wasser gelöst, die Salicylsäure durch eine Mineralsäure gefällt und auf gewöhnliche Weise durch Umkrystallisiren gereinigt.

b) Die Phenolate der Alkalien und Erdalkalien werden scharf getrocknet in einen Autoclaven gefüllt; hierauf wird durch eine Druckpumpe so lange trockene Kohlensäure eingepumpt, als es zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist. Während des Einpumpens der Kohlensäure muss der Autoclav gut gekühlt werden[1]. Derselbe wird geschlossen, während die Kohlensäure noch nicht vollständig absorbirt und noch Ueberdruck vorhanden ist. Hierauf überlässt man die Masse einige Stunden sich selbst, um die vollständige Umwandlung der Phenolate in die phenylkohlensauren Salze zu ermöglichen. Der Autoclav wird dann einige Stunden in einem Luftbade auf 120 bis 140° erhitzt, um die Umsetzung in normalsalicylsaure Salze zu bewirken.

c) Die trockenen Phenolate werden in einen Autoclaven gefüllt und so viel feste Kohlensäure eingeschüttet, als zur Bildung der phenylkohlensauren Salze nöthig ist; hierauf wird der Apparat schnell geschlossen und weiter wie bei b) verfahren.

In gleicher Weise wird bei der Darstellung der homologen Säuren operirt.

2. Nach D. R.-P. Nr. 73279 und dessen Zusatz Nr. 78708, resp. 76441.

Phenol wird, damit das Product nicht zusammenbackt und dadurch die Reaction gehemmt wird, mit einem Ueberschuss von Potasche (1 Thl. Phenol und 3 Thle. Potasche und mehr, resp. an deren Stelle zum Theil Kieselguhr) zusammengerieben und im Autoclaven bei 130 bis 160° mit Kohlensäure behandelt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_5 . OH + K_2CO_3 + CO_2 = H_2O + 2C_6H_4(OH) . CO_2K.$$

Die Salicylsäure ist schwer in kaltem (in ca. 500 Thln.), leicht in kochendem (in ca. 15 Thln.) Wasser löslich, ziemlich (in 60 Thln.) in Glycerin, leicht in Alkohol (in 3 Thln.) und Aether und krystallisirt in langen Nadeln oder vierseitigen Prismen, welche bei 156° schmelzen. In Chloroform ist sie zum Unterschiede von *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure leicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie in Nadeln, beim raschen Erhitzen für sich, oder mit Wasser bei 220 bis 230° mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure oder schwefliger Säure (schon bei 140 bis 150°), oder bei der Destillation mit Kalk zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. Von Chromsäure wird sie zu Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser verbrannt. Salicylsäure verhindert im Gegensatz zu den beiden iso-

---

[1]) Nach D. R.-P. Nr. 38742 (Zusatz zu Nr. 29939) ist die Abkühlung nicht nöthig; man leitet die Kohlensäure bei 120 bis 145° unter Druck ein, wobei sich sofort salicylsaures Natrium bildet.

meren Säuren: Meta- und Paraoxybenzoësäure, die Fällung des Kupfers durch Alkalien. In verdünnter wässeriger Lösung liefert die Salicylsäure (und die Paraoxybenzoësäure) mit Bromwasser fast reines Tribromphenolbrom: $C_6H_2Br_3 . OBr$, während bei der Metaoxybenzoësäure erst nach längerem Stehen eine geringe Ausscheidung eintritt, die weder Tribromphenolbrom noch Tribromphenol zu sein scheint. Wird Salicylsäure in einem indifferenten Lösungsmittel (Toluol) mit Phosphoroxychlorid behandelt, so entsteht nach R. Anschütz[1]) (D. R.-P. Nr. 68960) ein Gemenge von Salicylid (Schmelzp. 260 bis 261°) mit Polysalicylid (Schmelzp. 322 bis 335°). Das erstere ist in Chloroform löslich und liefert mit demselben eine Doppelverbindung (Salicylidchloroform):

$$\left(C_6H_4<^{CO}_{O}\right)_4 \cdot 2\,CHCl_3$$

(D. R.-P. Nr. 69708), woraus sich beim Erhitzen reines Chloroform (Chloroform Anschütz, D. R.-P. Nr. 70614) abdestilliren lässt.

In wässeriger Lösung wird Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ebenso verhalten sich Phenol, Gallussäure und Gerbsäure, welche nach Hager durch folgende Reactionen unterschieden werden können:

	Phenol	Salicylsäure	Gallussäure	Gerbsäure
Fe_2Cl_6 bei Gegenwart von Alkohol, Glycerin oder Essigsäure	keine Reaction	violette Färbung	—	—
Man versetzt zuerst mit phosphorsaurem Natrium, dann mit Eisenchlorid	keine Färbung		violette Färbung	
Eine stark ammoniakalische Lösung	bleibt farblos		färbt sich dunkelgelbroth	
und wird bei Zusatz von Bromwasser	blau	nicht verändert		

Chlorschwefel (1 Mol.) führt nach D. R.-P. Nr. 46413 (H. Baum) bei 150° die Salicylsäure (1 Mol.) in ein Gemenge von zwei Dithiosalicylsäuren:

$$\begin{array}{l} S-C_6H_3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} \\ | \\ S-C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} \end{array}$$

---

[1]) Ber. (1892) 25, 3511; Ann. (1893) 273, 94.

über, deren Natriumsalze sich in wässeriger Lösung durch Kochsalz trennen lassen.

Das Salz der Säure I (Dithion I) wird dabei abgeschieden, während das Salz der Säure II (Dithion II) in Lösung bleibt. Beide Verbindungen (auch im Gemisch Dithion genannt) dienen in der Veterinärpraxis bei Maul- und Klauenseuche; Salz II wird auch gegen Gelenkrheumatismus angewendet. Auch die entsprechenden Lithium- und Wismuthsalze (Thioform) finden Verwendung.

Werden 27,6 Thle. Salicylsäure mit 55 Thln. Chlorschwefel langsam unter Rühren auf 120° und schliesslich auf 140° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so entsteht Tetrathiodichlorsalicylsäure:

$$S_2{=}C_6H\begin{cases}Cl\\OH\\COOH\end{cases}$$
$$S_2{=}C_6H\begin{cases}COOH\\OH\\Cl\end{cases}$$

ein rothgelbes Pulver, welches als Antisepticum in Form von Streupulver verwendet wird.

Jod und Jodsäure liefern Jodderivate der Salicylsäure, welche als Medicamente Anwendung finden.

Salpetersäure wandelt die Salicylsäure in Mono- und Dinitrosalicylsäure um, woraus durch Reduction Amido- und Nitroamidosalicylsäuren erhalten werden, welche zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden. Auch wird durch Acetyliren der Amidosalicylsäure eine Acetylverbindung dargestellt, welche unter dem Namen Benzacetin (Schmelzp. 205°) als Antineuralgicum verwendet wird.

Durch Schwefelsäure wird Salicylsäure in Sulfosalicylsäure übergeführt, deren Natriumsalz an Stelle von salicylsaurem Natrium gegen Gelenkrheumatismus empfohlen wird. Es besitzt einen angenehmeren Geschmack als das letztere und zeigt nicht dessen Nebenwirkungen.

Die Salicylsäure wirkt, wie das Phenol, schon in kleiner Menge stark antiseptisch. Vor dem Phenol hat sie die Vorzüge, dass sie geruchlos, geschmacklos und nicht giftig ist.

Sie findet daher die ausgedehnteste Verwendung als antiseptisches Mittel zur Hemmung und Hinderung von Fäulniss und Gährung, zur Desinfection von Wunden (Salicylwatte), gegen Fieber, zur Präservirung von Fleisch, Früchten und Fruchtsäften etc. etc. und besitzt als solches viele Vorzüge vor anderen denselben Zwecken

dienenden Substanzen. Sie dient in der Medicin gegen Gelenkrheumatismus; ausserdem werden Aether von ihr (Salol etc.) als Medicamente benutzt. Ausserdem wird sie zur Herstellung von Azofarbstoffen (Chrysamin, Alizaringelb etc.) viel verwendet und dient ferner zur Darstellung von künstlichem Wintergrünöl oder Victoriaöl, welches in den Vereinigten Staaten zu den beliebtesten Parfüms gehört.

Prüfung und Nachweis der Salicylsäure[1].

Die zu innerem Gebrauch zu verwendende Salicylsäure muss vollkommen weiss sein und den richtigen Schmelzpunkt besitzen. Eine sublimirte Säure ist nicht empfehlenswerth, weil dieselbe immer Phenol enthält. Zur Prüfung auf Reinheit wird etwa $1/2$ g in 5 g möglichst absolutem Alkohol gelöst, wobei mechanische Unreinigkeiten zurückbleiben, und die Lösung auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. Man beobachtet nun die Spitzen der efflorescirenden Krystallmasse. Dieselben sind bei einer guten Säure klar und farblos, bei einer eisenhaltigen violett oder rosa, bei einer Harze oder Farbstoffe enthaltenden gelb bis braun gefärbt. Beim Verbrennen der Probe darf kein Rückstand bleiben.

Um auf Salicylsäure im Bier zu prüfen, versetzt man am besten den drei Stunden nach Genuss des Bieres gelassenen Harn mit Eisenchlorid, worauf anfangs ein gelblich weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisen gefällt wird, dann aber bei Gegenwart von Salicylsäure Violettfärbung eintritt. Zum Nachweise der Salicylsäure im Harn wird letzterer auch zuerst mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, dann filtrirt, das Blei im Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt und mit Eisenchlorid auf die Säure geprüft. Es konnten so noch 0,002 Proc. Salicylsäure deutlich nachgewiesen werden. Um Salicylsäure im Wein nachzuweisen, fällt man aus 100 bis 200 ccm des letzteren mit Leimlösung die Gerbsäure aus, dampft mit dem Niederschlage bis fast zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus, entfernt das Lösungsmittel und löst den Rückstand in Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht bei Anwesenheit von Salicylsäure eine violette Färbung.

Salze. Einige Salze der Salicylsaure finden als Medicamente Anwendung. Das in kleinen, schuppigen Krystallen krystallisirende Natriumsalz, welches in 1 Thl. Wasser und 5 Thln. Alkohol löslich ist, wird gegen Gelenkrheumatismus und Gicht, sowie bei Migräne angewendet. — Weiter kommen zur Verwendung Ammoniumsalz, Lithiumsalz (+ H_2O),

---

[1]) Vergl. auch W. Fresenius u. Grünhut, Zeitschr. anal. Chem. 1899, S. 292.

Magnesiumsalz (+ $4 H_2O$), Calciumsalz (+ $2 H_2O$), Strontiumsalz, Zinksalz (+ H_2O), Cadmiumsalz, Aluminiumsalz (Salumin), Quecksilbersalz, basisches Wismuthsalz; ausserdem einige Salicylate von organischen Basen, z. B. salicylsaures Chinin.

Aether der Salicylsäure.

Salicylsäuremethyläther: $C_6H_4 \begin{cases} CO_2 . CH_3 \\ OH \end{cases}$,

bildet den Hauptbestandtheil des Wintergrünöles von *Gaultheria procumbens*. Er kann künstlich durch Destillation von Salicylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten werden. Farbloses, angenehm riechendes und gewürzhaft schmeckendes, bei 222° siedendes Oel. Er findet als Parfüm und zum Verbessern der Blume bei Spirituosen Verwendung.

Ammoniak führt ihn in Salicylsäureamid (Schmelzp. 138°) über, welches gegen Neuralgie Verwendung findet.

Als ein Abkömmling des Salicylsäureamids ist das bei 139,5° schmelzende Saliphen (Salicyl-*p*-phenetidin):

$$C_6H_4 <^{OH}_{CO . NH C_6H_4 (O . C_2H_5)},$$

zu betrachten, welches durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Salicylsäure und *p*-Phenetidin entsteht.

Salacetol: $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO . O . CH_2 . CO . CH_3 \end{cases}$,

wird durch Einwirkung von Monochloraceton auf salicylsaures Natron erhalten und bildet lange, wollige, bei 71° schmelzende Nadeln.

Salicylsäurephenyläther: $C_6H_4 \begin{cases} CO . O . C_6H_5 \\ OH \end{cases}$,

Salol genannt, wird nach D. R.-P. Nr. 37973 (M. Nencki und Dr. F. v. Heyden Nachf.) und dem Zusatzpatent Nr. 43713 durch Zusammenbringen von Salicylsäure und Phenol, resp. deren Natronsalzen mit Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und analogen Chloriden (vergl. D. R.-P. Nr. 39184: Phosgen) dargestellt.

Darstellung[1]. 69 g Salicylsäure (1 Mol.) und 48 g Phenol (1 Mol.) werden bei 135° zusammengeschmolzen und in kleinen Portionen 28 g

---

[1]) R. Seifert, Journ. pr. Chem. (1885) 31, 472.

Phosphoroxychlorid (etwas über 1/3 Mol.) zugesetzt. Sobald die Salzsäureentwickelung im Gange ist, wird auf 125 bis 120° erkalten gelassen und dann nicht höher erhitzt. Von der gebildeten Phosphorsäure wird das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser abgegossen. Zunächst scheidet sich ein schwach röthlich gefärbtes Oel ab, welches mit Wasser fest wird. Es wird mit verdünnter Sodalösung zusammengerieben, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Hierauf werden die Krystalle abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus starkem Weingeist umkrystallisirt. Ausbeute 99 g fast weisses Phenylsalicylat (Theorie 107 g).

In Wasser ist das Salol fast unlöslich, löslich in 10 Thln. Alkohol. Aus Methylalkohol krystallisirt es in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 42 bis 43° schmelzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gefärbt. Kalte Natronlauge liefert das in Wasser und Alkohol lösliche Natriumsalz. Kochende Natronlauge verseift den Aether. Der Körper dient als Antirheumaticum und Darmantisepticum.

Als Ersatz von Salol sind zahlreiche andere, aus Salicylsäure (und homologen Säuren, s. u.) mit Phenolen herstellbare Aether vorgeschlagen und zum Theil zur Verwendung gekommen. Dieselben werden in analoger Weise wie das Salol dargestellt.

Chlorsalol wird aus Chlorphenol (Gemenge von *o*- und *p*-Chlorphenol) erhalten. Die Orthoverbindung schmilzt bei 55°, die Paraverbindung bei 72°. Es soll energischer antiseptisch wirken als Salol.

Tribromsalol (Cordol) wird aus Tribromphenol dargestellt.

Salophen ist Acetparamidosalol und entsteht, wenn man Salicylsäure-*p*-nitrophenyläther reducirt und das erhaltene Amidosalol acetylirt. Es schmilzt bei 187 bis 188°.

Guajacolsalol, aus Guajacol und Salicylsäure, schmilzt bei 65°.

Kresalol entsteht aus Kresol und Salicylsäure. Die *o*-Verbindung schmilzt bei 35°, die *m*-Verbindung bei 74°, die *p*-Verbindung bei 40°.

Xylenolsalole. Die *o*-Verbindung schmilzt bei 36°, die *m*-Verbindung bei 41°, die *p*-Verbindung bei 37°.

Alphol ist Salicylsäure-α-naphtoläther, es schmilzt bei 83°.

Betol, Salicylsäure-β-naphtoläther, schmilzt bei 95°.

m-Oxybenzoësäure: $C_6H_4(CO_2H)(OH)$ [Benzolring mit CO_2H und OH in m-Stellung],

wird durch Schmelzen von *m*-Benzoësäuresulfosäure mit Aetznatron dargestellt.

Darstellung[1]. 500 g saures benzoesulfosaures Natron werden mit 200 ccm concentrirter Natronlauge zu einem Brei angerührt, auf dem Wasserbade erwärmt und mit noch 100 g festem, gepulvertem Aetznatron verrieben. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisirt und in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen. Unter fortwährendem Umrühren wird die Schmelze allmählich auf 210 bis 220° erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden lang erhalten. Die erkaltete Schmelze wird sodann in Wasser gelöst und mit roher Salzsäure zersetzt, wobei sich die *m*-Oxybenzoesäure krystallinisch ausscheidet. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieselbe aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die Waschwässer und Mutterlaugen werden vereinigt, mit Aether tüchtig ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende *m*-Oxybenzoesäure wie oben gereinigt. Die Ausbeute beträgt 93 Proc. der theoretischen.

Krystallisirt in bei 200° schmelzenden Nadeln. Geht bei der Destillation unzersetzt über. Beim Erhitzen der *m*-Oxybenzoësäure allein oder in Gegenwart von Benzoësäure mit Schwefelsäure entstehen Anthrachinonderivate. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$CO_2.CH_3$

p-Amido-*m*-oxybenzoësäuremethyläther: C_6H_3 (Benzolring) mit OH und NH_2.

wird nach D. R.-P. Nr. 97335 von A. Einhorn durch Methylirung der *p*-Amido-*m*-oxybenzoësäure (Schmelzp. 216°) oder Reduction des *p*-Nitro-*m*-oxybenzoësäuremethyläthers dargestellt und bildet, aus Benzol oder Wasser krystallisirt, bei 120° schmelzende Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Essigäther, Alkohol, Aceton, heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn und schwer löslich in Wasser.

Es findet unter dem Namen Orthoform als locales Anästheticum[2] für Wundschmerz, Brandwunden, Geschwüre etc. Verwendung.

Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung braun.

CO_2H

p-Oxybenzoësäure: (Benzolring)

OH

wird durch Ueberleiten von Kohlensäure über auf 180° erhitztes Phenolkalium, oder nach D. R.-P. Nr. 48356 (Dr. F. von Heyden

---

[1]) Offermann, Ann. (1894) 280, 6. — [2]) Münch. medic. Wochenschr. 1897, Nr. 34; Pfyl, Inaug.-Dissert., München 1898.

Nachf.) durch Erhitzen von salicylsaurem Kalium oder basisch salicylsaurem Kalium im Druckgefäss auf 180° oder höher, oder durch Erhitzen von Phenolkalium und Kohlensäure unter Druck bei 180° oder höherer Temperatur erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser mit H_2O in kleinen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 210° schmelzen. Chlorschwefel führt sie in Chlor-*p*-oxybenzoësäure über, welche beim Erhitzen mit Natronlauge Brenzcatechin liefert.

m-Amido-*p*-oxybenzoësäuremethyläther[1]: $C_6H_3(CO_2.CH_3)(NH_2)(OH)$ [Benzolring: $CO_2.CH_3$ oben, NH_2 rechts unten, OH unten].

aus *m*-Amido-*p*-oxybenzoësäuresulfat mittelst Methylalkohol und Salzsäure (nach D. R.-P. Nr. 97333 von A. Einhorn) oder durch Reduction des bei 71° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäuremethyläthers (nach D. R.-P. Nr. 97334 von A. Einhorn) dargestellt, bildet (aus Alkohol krystallisirt) bei 142° schmelzende Krystalle, welche leicht in heissem Wasser, Aether oder Alkohol löslich sind.

Er wird unter dem Namen Orthoform neu als locales Anästheticum verwendet. Vor dem isomeren Orthoform (s. oben) hat dasselbe den Vortheil, sich weniger zusammenzuballen, was z. B. bei Behandlung von Kehlkopftuberculose wichtig ist. Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung grün.

Kresotinsäuren.

Die drei Kresole liefern in analoger Weise wie Phenol beim Behandeln ihrer Natriumsalze mit Kohlensäure drei der Salicylsäure homologe Oxytoluylsäuren (Kresotinsäuren). Von diesen schmilzt die *o*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 163°, die *m*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 177° und die *p*-Kresol-*o*-carbonsäure bei 151°. Sie finden in analoger Weise wie die Salicylsäure für Zwecke der Medicin und Farbentechnik Verwendung.

Neuerdings ist durch die D. R.-P. Nr. 79028, 81281, 81333 und 91201 eine interessante Bildungsweise der Oxytoluylsäuren bekannt geworden. Dieselbe beruht darauf, dass Naphtolsulfosäuren durch Alkalien bei höherer Temperatur und starkem Druck aufgespalten werden.

---

[1]) Vergl. Pfyl, Inaug.-Dissert., München (1898), S. 29.

Phtalsäure: (Benzolring mit) CO_2H / CO_2H.

Entdeckt 1836 von Laurent. Von den drei isomeren Dicarbonsäuren des Benzols, welche man als Abkömmlinge der drei isomeren Xylole betrachten kann, findet bisher nur die Orthoverbindung resp. deren Anhydrid technische Anwendung. Die Phtalsäure bildet sich durch gemässigte Oxydation vieler Benzolderivate, welche vier Wasserstoffatome und zwei in der Orthostellung befindliche Kohlenstoffatome mit dem Benzolkern verbunden enthalten.

Sie wurde früher durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid oder Dinitro-α-naphtol mit Salpetersäure, später durch gemässigte Oxydation von sehr fein vertheiltem Naphtalin mit Chromsäure dargestellt. Nach D. R.-P. Nr. 91202 der Badischen Anilin- und Sodafabrik wird sie neuerdings durch Erhitzen von Naphtalin oder Naphtalinderivaten mit Schwefelsäure und Quecksilbersulfat dargestellt.

Darstellung. Nach D. R.-P. Nr. 91202. 100 Thle. Naphtalin werden mit 1500 Thln. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Thln. Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillirgefässe weiter erhitzt. Bei etwa 200° C. ist der Beginn der Oxydation zu constatiren, und bei 250° C. sind die Oxydationserscheinungen deutlich erkennbar: aus der dunkel gewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure. Schliesslich steigert man die Temperatur auf 300° C. und darüber und erhitzt zweckmässig so lange, bis der Inhalt des Destillirgefässes dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand kann an Stelle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt werden. Er enthält je nach Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtalsäuren. Die entstandene Phtalsäure bezw. deren Anhydrid und auch ein Theil der Sulfophtalsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus und lässt sich durch Filtriren oder Abschleudern davon trennen.

Die Phtalsäure ist schwer in kaltem (in 130 Thln. bei 11,5°), leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und bildet kurze Prismen oder Blättchen, die bei 213° schmelzen, aber schon beim Erhitzen über 130° in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallen. Die isomere Isophtalsäure schmilzt erst über 300° und sublimirt in Nadeln. Terephtalsäure sublimirt, ohne zu schmelzen, über 300°. Letztere unterscheidet sich überdies von den isomeren Säuren durch ihre schwer löslichen Kalk- und Barytsalze. Schliesslich seien die Unterschiede der Methyl- und Aethyläther der drei Säuren angeführt:

	Methyläther	Aethyläther
Phtalsäure	flüssig	flüssig, Siedep. 288°
Isophtalsäure	Schmelzp. 65°	erstarrt unter 0°, Siedep. 285°
Terephtalsäure	„ 140°	Schmelzp. 44°

Die Phtalsäure ist nur äusserst wenig mit den Wasserdämpfen flüchtig; 1,259 g Phtalsäureanhydrid gaben nach der Destillation mit 2 Liter Wasser noch einen Rückstand von 1,1115 g = 98,7 Proc. — Wird Phtalsäure mit einem Ueberschuss von Kalk destillirt, so geht sie in Benzol und Kohlensäure über:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,Ca(OH)_2 = C_6H_6 + 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Beim Erhitzen von 2 Mol. ihres Kalksalzes mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330 bis 350° entsteht jedoch nach P. und E. Depouilly[1]) benzoësaurer Kalk:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO_2\\CO_2\end{cases}Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2\,CaCO_3.$$

Diese Methode wurde ein Zeit lang in der Fabrik von Laurent und Castelhaz in Paris ausgeführt, um die bei der Darstellung von Chloroxynaphtalinsäure als Nebenproduct auftretende Phtalsäure auf Benzoësäure zu verarbeiten. Man kann auch auf einem zweiten Wege von der Phtalsäure zur Benzoësäure gelangen, wenn man nach Laurent[2]) saures phtalsaures Ammoniak durch trockene Destillation in Wasser und Phtalimid verwandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2.NH_4\\CO_2H\end{cases} = 2\,H_2O + C_8H_5NO_2$$

und letzteres durch Erhitzen mit Kalk in Benzonitril, aus dem leicht Benzoësäure erhalten werden kann, überführt:

$$C_8H_5NO_2 + CaO = CaCO_3 + C_7H_5N.$$

Fünffachchlorphosphor verwandelt die Phtalsäure zunächst in Phtalsäureanhydrid, dann in Phtalylchlorid[3]) (Siedep. 270°):

$$C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}C{=}Cl_2\\ \quad\diagdown\\CO_2\diagup\end{cases}.$$

Chlor wirkt auf freie oder in Nitrobenzol oder in Wasser gelöste Phtalsäure nicht ein, auch nicht in Gegenwart von Jod oder

---

[1]) Ann. (1866) **137**, 373. — [2]) Wagner's Jahresber. f. 1867, S. 311; Jahresber. f. Chem. (1868), S. 549. — [3]) H. Müller, Jahresb. (1863), S. 393; v. Gerichten, Ber. (1880) **13**, 417; C. Gräbe, Ber. (1883) **16**, 860. Nölting u. G. v. Becchi, Ber. (1884) **17**, 387.

Antimonchlorid. Wird hingegen das Kali- oder Natronsalz in wässeriger Lösung mit Chlor behandelt, so entstehen gechlorte Phtalsäuren (G. Auerbach). Salpetersäure führt die Phtalsäure in zwei Nitrophtalsäuren[1]) über, von denen die eine bei 219 bis 220°, die andere, leichter lösliche, bei 161° schmilzt.

Salze. Die Phtalsäure ist eine zweibasische Saure, welche saure und neutrale Salze liefert. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht, die Salze der alkalischen Erden schwer löslich. Das neutrale Kaliumsalz und Natriumsalz bilden Blättchen, das saure Ammoniumsalz krystallisirt meistens in Prismen, öfters auch in hexagonalen Tafeln. Bei der Destillation zerfällt es in Wasser und Phtalimid. Das Barymsalz (Blattchen) und das Silbersalz sind ziemlich schwierig in Wasser löslich.

Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right>O$.

Das Phtalsäureanhydrid, in der Technik gewöhnlich Phtalsäure genannt, bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Phtalsäure. Die Zersetzung beginnt schon bei ca. 130° und findet vollständig bei höherer Temperatur statt. Bei langsamer Sublimation für sich oder mit Hülfe eines Luftstromes oder besser eines Kohlensäurestromes erhält man das Anhydrid in langen, weissen, biegsamen Nadeln; bei raschem Erhitzen geräth es ins Sieden, destillirt über und erstarrt beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen Masse. Es entsteht auch bei der Behandlung von Phtalsäure mit wasserentziehenden Mitteln, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid [Anschütz[2])]. Aus Anthrachinon[3]) wurde es beim Erhitzen mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Phtalsäureanhydrid bildet, sublimirt, lange, bei 128° schmelzende Nadeln. Gewöhnlich kommt heute destillirtes Product in den Handel. Es siedet bei 284,5° (Thermometerfaden ganz im Dampf). Von kaltem Wasser wird es wenig, leichter von heissem aufgenommen, leicht von Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser, oder leichter mit Alkalien, geht es wieder unter Wasseraufnahme in Phtalsäure über. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phtalsäureanhydrid in das oben erwähnte Phtalylchlorid. Wird Phtalsäureanhydrid mit Phenolen oder aromatischen Basen direct oder, wie meistens nöthig ist, in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhitzt, so entstehen unter Abspaltung von Wasser Condensationsproducte (Phtaleïne), welche je nach den Umständen Derivate eines

---

[1]) O. Miller, Ber. (1878) 11, 393, 992, 1191; (1881) 14, 2265; Ann. (1881) 208, 223; Claus u. May, Ber. (1881) 14, 1330, Anm.; A. Faust, Ann. (1871) 160, 57. — [2]) Ber. (1877) 10, 326, 1881. — [3]) Weith u. Bindschedler, Ber. (1874) 7, 1106.

Diphenyltolylmethans oder des Anthracens sind. Sobald nämlich eines der beiden nur an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatome durch zwei einwerthige Gruppen vertreten wird, entsteht ein Abkömmling eines Diphenyltolylmethans (einer Triphenylmethancarbonsäure). Hingegen wird ein Anthracenderivat erzeugt, wenn das gleichzeitig an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird. So entsteht aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid das Anhydrid einer Tetraoxytriphenylcarbinolcarbonsäure (Fluoresceïn); aus den Isomeren Brenzcatechin oder Hydrochinon werden die Dioxyanthrachinone Alizarin und Chinizarin erzeugt. Phenol bildet in Gegenwart von Schwefelsäure oder besser von Chlorzink das innere Anhydrid einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure (Phenolphtaleïn). Aus Dimethylanilin wird in analoger Weise Tetramethyldiamidotriphenylcarbinolcarbonsäureanhydrid hervorgebracht. Ammoniak liefert mit Phtalsäureanhydrid das bei 228° schmelzende Phtalimid: $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$. Monoäthylanilin[1]) wird beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Aethylanilidophtalsäure, Diphenylamin in Diphenylphtalaminsäure verwandelt.

Prüfung. Phtalsäureanhydrid (Phtalsäure des Handels), welches zur Darstellung von Phtaleïnen in der Technik verwendet wird, soll frei sein von Phtalsäure; es muss sich in Benzol klar auflösen, weiss sein, den richtigen Schmelzpunkt haben und sich ohne Rückstand verflüchtigen.

Derivate der Phtalsäure.

Chlorphtalsäuren.

Nach den Beobachtungen von Schunck[2]) wird die Phtalsäure beim Behandeln mit Chlor nicht angegriffen. Dieses wurde von G. Auerbach[3]) in Bezug auf die freie Phtalsäure und deren Anhydrid bestätigt; er gab an, dass man Phtalsäure in der Kälte oder geschmolzenes Phtalsäureanhydrid mit Chlor behandeln könne, ohne dass Einwirkung stattfindet. Ebenso wenig wird die Säure verändert, wenn man sie in kochendem Nitrobenzol bei Gegenwart von Jod chlorirt, oder wenn man sie mit gepulvertem Antimon mengt und dieses Gemisch der Einwirkung des Chlors unterwirft. Dagegen kann man nach dem D. R.-P. Nr. 32564 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel Phtalsäureanhydrid in Tetrachlorphtalsäureanhydrid verwandeln, wenn man es bei höherer

---

[1]) Piutti, Ber. (1884) 17, Ref. 116. — [2]) Ann. (1848) 66, 194. — [3]) Chem.-Ztg. (1880) 407.

Temperatur in Gegenwart von Antimonpentachlorid chlorirt; ferner nach D. R.-P. Nr. 50177 von Iuvalta, wenn man Phtalsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure gelöst chlorirt. Leichter wird das Kalisalz oder Natronsalz bei Anwesenheit von freiem Alkali durch Chlor angegriffen. G. Auerbach erhielt unter diesen Bedingungen eine Monochlorphtalsäure und bei weiterer Behandlung mit Chlor eine Dichlorphtalsäure. Eine andere Monochlorphtalsäure entsteht nach Alén [1]) durch Oxydation des bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 bei 150°.

Dichlorphtalsäuren wurden ferner dargestellt von Faust [2]) durch Oxydation von Dichlornaphtalintetrachlorid mit Salpetersäure, von Atterberg [3]) durch Oxydation des bei 67 bis 68° schmelzenden Dichlornaphtalins und von Atterberg und Widmann [4]) durch Oxydation von Trichlornaphtalin (Schmelzp. 131°) und von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 130°).

Monochlorphtalsäuren.

a) Säure aus dem bei 135° schmelzenden Dichlornaphtalin. Das Anhydrid schmilzt bei 95°.

b) Säure aus Phtalsäure (Auerbach).

Darstellung. Man leitet einen schnellen Chlorstrom durch eine kalte alkalische Lösung von phtalsaurem Kali oder Natron, bis die Menge der ausgeschiedenen Krystalle sich nicht mehr vergrössert. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr giebt. Sodann wird der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers kocht man den Rückstand mit Benzol aus, filtrirt und erhält nach dem Erkalten die Säure in Nadeln, die bei 149 bis 150° schmelzen. Der in Benzol unlösliche Theil giebt nach der Destillation das in Ligroin unlösliche, in Chloroform lösliche Anhydrid, welches bei 140 bis 143° schmilzt.

Dichlorphtalsäure aus Dichlornaphtalintetrachlorid. Die Oxydation wird mit gewöhnlicher Salpetersäure ausgeführt.

Die Säure ist leicht in Aether, Alkohol oder heissem Wasser löslich und krystallisirt in gelblichen, derben, bei 183 bis 185° schmelzenden Prismen. Das Anhydrid schmilzt bei 187°.

Kalksalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ca + 4H_2O$, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen. — Barytsalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$, in Wasser schwer lösliche Prismen.

---

[1]) Bull. (1882) **36**, 434. — [2]) Ann. (1871) **160**, 64. — [3]) Ber. (1877) **10**, 547. — [4]) Ber. (1877) **10**, 1844.

Tetrachlorphtalsäure: $C_6Cl_4 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,CO.OH \end{cases}$,

entsteht nach C. Gräbe durch Erhitzen von Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure im Rohre auf 180 bis 200°. Sie ist wenig in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, ferner in Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 250° und geht dabei in das Anhydrid über.

Tetrachlorphtalsäureanhydrid:

```
        Cl
   Cl/   \CO\
      |   |   >O.
   Cl\    |CO/
        Cl
```

Darstellung. 1. Nach D. R.-P. Nr. 32564. Eine Mischung von 5 kg Phtalsäureanhydrid mit ca. 30 kg Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf ca. 200° erwärmt, und unter fortwährendem Erhitzen während acht bis zwölf Stunden wird ein Chlorstrom durch die geschmolzene Masse geleitet, wodurch beinahe die ganze Masse des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in Tetrachlorphtalsäureanhydrid umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das oft mit Antimontrichlorid gemischte Antimonpentachlorid und erhält bei weiterer Destillation das Tetrachlorphtalsäureanhydrid.

2. Nach D. R.-P. Nr. 50177. Man mischt in einem gusseisernen Kessel 10 kg Phtalsäureanhydrid, 30 kg rauchende Schwefelsäure von 50 bis 60 Proc. Anhydridgehalt und 0,5 kg Jod.

Mit der Einleitung des trockenen Chlorgases beginnt man bei einer Temperatur von 50 bis 60°. Das Chlor wird gut absorbirt, und nach und nach verdickt sich die Masse durch ausgeschiedene Chlorphtalsäure. In dem Maasse, als die Ausscheidung den Chlorstrom verhindert, steigert man die Temperatur allmählich bis zu 200°. Ist dann bei dieser Temperatur das zugesetzte Jod als Chlorjod vollständig entwichen, so darf die Operation als beendigt angesehen werden.

Die Reaction vollzieht sich im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 8Cl + 4SO_3 = C_8Cl_4O_3 + 4SO_3HCl.$$

Die gebildete Chlorsulfonsäure destillirt man zum grossen Theil ab.

Zur Aufarbeitung bringt man die Masse auf so viel Eis, dass die Temperatur unter 50° fällt. Das ausgeschiedene Tetrachlorphtalsäureanhydrid wird dann mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Will man es in das Hydrat umwandeln, so löst man es in kochender Sodalösung und fällt mit Schwefelsäure wieder aus.

Das Anhydrid der Tetrachlorphtalsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich. Es sublimirt in langen Prismen oder Nadeln, die bei 245° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser, schneller bei Gegenwart von Alkalien, geht es in Tetrachlorphtalsäure über.

Di-*p*-oxydiphenylphtalid, Phenolphtaleïn[1]):

$$C_{20}H_{14}O_4 = C \begin{cases} [1] C_6H_4 [4] OH \\ [1] C_6H_4 [4] OH \\ [1] C_6H_4 [2] CO.O \end{cases} .$$

Beim Erhitzen von Phenol mit Phtalsäureanhydrid findet keine Reaction statt. Erwärmt man jedoch die beiden Substanzen bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, so färbt sich die Masse gelbroth unter Bildung des Phtaleïns. Die beste Ausbeute wird bei Anwendung von Zinnchlorid erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen ist die billigere Schwefelsäure, obgleich die Ausbeute an Phenolphtaleïn geringer ist, vorzuziehen. Das Phenolphtaleïn entsteht ausserdem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Di-*p*-amidodiphenylphtalid.

Darstellung. 1. 3 Thle. Phtalsäureanhydrid, 4 Thle. Phenol und 5 Thle. Zinnchlorid werden fünf Stunden lang auf 115 bis 120° erwärmt. Die Ausbeute und Qualität des Productes wird durch längeres Erhitzen verringert. Nach Beendigung der Reaction wird die erhaltene braunrothe Schmelze mit etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtrirt, wäscht die ungelöst bleibende, gelbe, körnige Masse mit Wasser aus und behandelt den Rückstand mit kohlensaurem Natron. Hierauf wird von dem Zinnniederschlage abfiltrirt und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei das Phtaleïn sich in beinahe reinem Zustande als ein hellgelbes Krystallpulver abscheidet.

2. Zu einer heiss bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g concentrirter, destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erwärmt zehn bis zwölf Stunden auf 115 bis 120° mit der Vorsicht, dass die Temperatur auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heisse Schmelze wird hierauf in siedendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern desselben so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Die hierbei abfallenden Waschwasser werden durch Eindampfen concentrirt und lassen nach längerem Stehen fast die ganze Menge der nicht in Phtaleïn umgewandelten Phtalsäure auskrystallisiren. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe, körnige Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche das Phtaleïn mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenproduct gebildeten Phtaleïnanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phtaleïns setzt sich dabei als sandiges, gelblich weisses Pulver ab, welches für die meisten Verwendungen rein genug ist. Zur vollständigen Reinigung werden 10 Thle. des Rohproductes mit 60 Thln. absolutem Alkohol und 5 Thln. trockener Thierkohle anderthalb Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtrirt, die Thierkohle noch mit 20 Thln. siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestilliren auf zwei Drittel des Volumens eingeengt.

---

[1]) A. Baeyer, Ann. (1880) **202**, 68; Ber. (1876) **9**, 1230.

Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt und setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phtaleïnkrystalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmässig so, dass man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kaltem Wasser vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Secunden stehen lässt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Coliren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weissen Krystallpulvers verschwindet. Die Menge der abgeschiedenen Krystalle nimmt durch Verdampfen des Alkohols etwas zu. Man thut indessen gut, den Alkohol nicht ganz abzudestilliren, weil dadurch das zuerst abgeschiedene, ganz reine Product wieder verunreinigt wird. Es empfiehlt sich daher, den offenen Kolben mit der Flüssigkeit eine bis anderthalb Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, dann die Flüssigkeit abzugiessen und noch so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Abscheidung von Krystallen aufhört. Die Ausbeute an reinem Phtaleïn beträgt bei gut geleiteter Operation ca. 75 Proc. des Phtalsäureanhydrids.

Das Phenolphtaleïn ist wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in Krystallkrusten. Aether löst das amorphe Phtaleïn leicht, das krystallisirte schwer. Frisch gefällt schmilzt das amorphe Phtaleïn unter kochendem Wasser, in krystallinischem Zustande nicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 253°. Von kalter Schwefelsäure wird das Phenolphtaleïn ohne Veränderung gelöst, bei 100° entsteht eine Sulfosäure, bei ca. 200° Oxyanthrachinon. Salpetersäure erzeugt bei mässiger Einwirkung Nitroproducte, bei stärkerer Nitrophenole. Das Phenolphtaleïn ist eine sehr schwache Säure, welche schlecht charakterisirte Salze liefert. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit Leichtigkeit gelöst.

Die Lösung ist in concentrirtem Zustande in dicken Schichten roth, in dünnen violett; sehr stark verdünnte Lösungen zeigen einen dunkeln Absorptionsstreifen in Grün an der Grenze des Gelb. Ueberschuss an Kali- oder Natronlauge entfärbt die Lösung beim Stehen, indem das Roth durch Violett hindurchgeht; Zusatz von Säuren oder Erwärmen stellt die Farbe wieder her. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Addition von Wasser unter Bildung einer Dioxytriphenylcarbinolcarbonsäure. Von starken Säuren wird die alkalische Lösung sofort unter vollständiger Entfärbung zersetzt, weshalb man das Phtaleïn als Indicator beim Titriren benutzen kann. Wird Kohlensäure durch eine mit Phtaleïn gesättigte alkalische Lösung geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst weinroth und setzt einen röthlichen Niederschlag ab, der schliesslich unter Entfärbung der Flüssigkeit farblos wird. Durch Alkohol werden die alkalischen Lösungen nicht gefällt. Ammoniak löst das Phtaleïn mit derselben Farbe wie Kali- oder Natronlauge, beim Kochen entweicht es vollständig, indem unter Verschwinden der violetten Farbe sich krystallinisches Phtaleïn abscheidet. Wegen dieser geringen Verwandtschaft zu Ammoniak wird das Phtaleïn auch durch Salmiak in freiem Zustande aus der alkalischen Flüssigkeit gefällt. Kalk- und Barytwasser nehmen das Phtaleïn mit violetter Farbe auf. Die Verbindungen des Phtaleïns mit anderen Metallen sind sehr locker.

Alaun und Kupfersalze fällen aus der alkalischen Lösung freies Phenolphtaleïn, mit essigsaurem Blei entsteht ein röthlicher Niederschlag. Das Silbersalz ist ein violetter, ziemlich beständiger Niederschlag.

Wird Phenolphtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 18 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht eine Diacetylverbindung: $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, welche aus Holzgeist in tafelförmigen, bei 143° schmelzenden Krystallen anschiesst. Fünffachchlorphosphor verwandelt das Phenolphtaleïn in das bei 155 bis 156° schmelzende Di-*p*-chlordiphenylphtalid:

$$C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = C\begin{cases}(C_6H_4Cl)_2\\ C_6H_4.CO.O\end{cases},$$

welches aus Alkohol oder Eisessig in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Kochen mit alkoholischem Kali in die entsprechende, in alkalischer Lösung existenzfähige Carbinolcarbonsäure übergeht. Lässt man Brom auf Phenolphtaleïn einwirken, so entsteht Tetrabromphenolphtaleïn: $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.

Wird Phenolphtaleïn in alkalischer Lösung mit Zinkstaub gekocht, so entsteht Phenolphtalin. Beim Schmelzen mit Kali wird glatt Benzoësäure und Di-*p*-oxybenzophenon gebildet. Ammoniak liefert beim Erhitzen Diimidophenolphtaleïn.

Jod liefert mit Phenolphtaleïn Tetrajodphenolphtaleïn, welches unter dem Namen Nosophen als Trockenantisepticum in den Handel kommt.

Thiobenzenylverbindungen (Benzothiazole).

Beim Erhitzen von Amidoverbindungen des Toluols und Xylols mit Schwefel werden schwefelhaltige Basen erhalten, welche sich als Abkömmlinge der Thiobenzoësäure: $C_6H_5.CO.SH$, resp. der Thiotoluylsäure: $C_6H_4(CH_3).CO.SH$, auffassen lassen.

Dehydrothio-*p*-toluidin: H_2N–[Benzolring]–C(=N–, –S–)[Benzolring]–CH_3.

Werden 2 Mol. *p*-Toluidin mit 1 Mol. Schwefel bis gegen 140° erhitzt und wird nach und nach Bleiglätte eingetragen, so entsteht nach Merz und Weith[1]) neben schwefelreichen Harzen das bei 103° schmelzende Thio-*p*-toluidin: $C_{14}H_{16}N_2S$, welches aus Alkohol in farblosen, geruchlosen Blättchen krystallisirt. Es ist eine

[1]) Ber. (1871) 4, 393; vergl. Truhlar, Ber. (1887) 20, 664.

zweisäurige Base, deren gut krystallisirende Salze durch viel Wasser zersetzt werden. Das Chlorhydrat: $C_{14}H_{16}N_2S \cdot 2HCl$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen.

Der Base kommt wahrscheinlich die Constitution:

H_3C — S — CH_3

NH_2 NH_2

zu.

Verschieden von derselben ist eine Base von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2S$, welche zuerst in dem D. R.-P. Nr. 35790 von Dahl u. Co. erwähnt wurde, und welche entsteht, wenn man 2 Mol. *p*-Toluidin mit 4 At. Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung auf ca. 170 bis 180° erhitzt. Diese später als Dehydrothiotoluidin bezeichnete Base ist besonders von P. Jacobson[1]), Gattermann[2]), Anschütz und G. Schultz[3]), Green[4]), Pfitzinger und Gattermann[5]) näher untersucht worden.

Darstellung. Wenn man genau nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_9N + S_4 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S$$

arbeitet und 100 Thle. *p*-Toluidin mit 60 Thln. Schwefel im Oelbade bis auf ca. 190° 24 Stunden erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftritt, so erhält man ein Reactionsproduct, welches aus 50 Proc. Dehydrothiotoluidin, 40 Proc. Primulinbase und 10 Proc. unverändertem *p*-Toluidin besteht. Um eine höhere Ausbeute an Dehydrothiotoluidin zu erhalten, verwendet man entweder nach D. R.-P. Nr. 53938 (Cassella u. Co.) Naphtalin als Verdünnungsmittel oder arbeitet mit einem Ueberschuss von *p*-Toluidin. L. Paul[6]) erhitzt z. B. 6 kg *p*-Toluidin mit 1.5 kg Schwefel auf 190 bis 195°.

Nach beendigter Schwefelwasserstoffentwickelung wird das Product durch Destillation mit Wasserdampf von *p*-Toluidin befreit, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Dehydrothiotoluidin mit Aetznatron ausgefällt, destillirt und aus Amylalkohol umkrystallisirt.

Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Amylalkohol löslich und krystallisirt in langen, gelben, bei 191° schmelzenden Nadeln. Bei 434° siedet sie bei 766 mm fast ohne Zersetzung. Sie löst sich in Salzsäure unter Bildung eines Dihydrochlorats; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Monochlorhydrat in Form eines gelben Niederschlages ab. Beim Erhitzen mit Schwefel geht es in Primulinbase über. Die Acetylverbindung schmilzt bei 227°.

---

[1]) Ber. (1889) **22**, 330. — [2]) Ber. (1889) **22**, 422. — [3]) Ber. (1889) **22**, 580. — [4]) Ber. (1889) **22**, 968. — [5]) Ber. (1889) **22**, 1065. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. (1896), Heft 22.

Das Trimethylammoniumchlorid[1]) des Dehydrothiotoluidins, welches unter dem Namen Thioflavin T als gelber Farbstoff in den Handel kommt, wird durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Dehydrothiotoluidin erhalten. Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Dehydrothiotoluidin in eine Monosulfosäure, welche mit 1 Mol. H_2O in kleinen, gelben Nadeln oder mit 2 Mol. H_2O in orangefarbenen Blättchen krystallisirt. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich. Ihre Salze, von welchen sich das Ammoniaksalz durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet, sind farblos (Unterschied von Primulin). Wird das Dehydrothiotoluidin mit Kali geschmolzen, so entsteht Amidothiokresol und *p*-Amidobenzoësäure[2]).

Primulinbase wird durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit einem Ueberschuss von Schwefel bei höherer Temperatur erhalten. Dabei vereinigen sich wahrscheinlich 4 Mol. *p*-Toluidin zu einem schwefelhaltigen Molecül, etwa von der Constitution[3]):

$$CH_3 . C_6H_3 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{N}{S} C . C_6H_3 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{N}{S} C . C_6H_3 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{N}{S} C . C_6H_4 . NH_2 .$$

Die Base ist in Alkohol unlöslich (Unterschied von Dehydrothiotoluidin). Die Salze der Sulfosäure, welche gelb gefärbt sind, bilden den Farbstoff Primulin.

Dehydrothio-*m*-xylidin[4]): $(CH_3)(H_2N)C_6H_2 - C \genfrac{<}{>}{0pt}{}{N}{S} C_6H(CH_3)_2$.

Diese als Ausgangsmaterial für die Farbstoffe Erika B und Salmroth dienende Base entsteht neben einer isomeren Verbindung[5]) (*i*-Dehydrothio-*m*-xylidin) beim Erhitzen von 1 Thl. Schwefel mit ca. 6 Thln. *m*-Xylidin auf 180 bis 200°, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Trennung der beiden Basen geschieht nach Entfernung des überschüssigen *m*-Xylidins mit Hülfe von Salzsäure, worin die Isoverbindung unlöslich ist.

Das Dehydrothio-*m*-xylidin siedet bei 13 bis 14 mm bei 282 bis 284° und krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen, bei 107° schmelzenden Prismen. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 227°.

---

[1]) Ber. (1889) 22, 971. — [2]) Ber. (1889) 22, 1066. — [3]) Ber. (1889) 22, 1068. — [4]) Anschütz und G. Schultz, Ber. (1889) 22, 582. — [5]) L. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. (1896), Heft 22.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Amidothioxylenol und *p*-Amidotoluylsäure.

i-Dehydrothio-*m*-xylidin: CH_3 CH_3 N— C S— CH_3 NH_2,

schmilzt bei 121° und geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Amidothioxylenol und *o*-Amidotoluylsäure über.

Die Base dient zur Darstellung von Eminroth.

Oxynaphtoësäuren: $C_{10}H_6(OH)CO_2H$,

werden nach D. R.-P. Nr. 31240 und 38052 durch Erhitzen von Alkalisalzen des α- oder β-Naphtols mit Kohlensäure nach dem für Darstellung der Salicylsäure üblichen Verfahren erhalten.

Darstellung. 1. Durch Behandlung der trockenen Alkalisalze der Naphtole mit trockener Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen die sauren kohlensauren Naphtyläther: $C_{10}H_7O.CO_2Na$. Beim Erhitzen der letzteren in einem Digestor auf 120 bis 140° entstehen die sauren Alkalisalze der Oxynaphtoësäuren.

2. Man kann auch die Alkalisalze sofort in den Digestor bringen und entweder so weit Kohlensäure einpumpen oder feste Kohlensäure hineinschütten, als zu Bildung der naphtylkohlensauren Alkalisalze nothwendig ist. Man lässt zunächst nach dem Verschliessen den Digestor eine Zeit lang stehen und erhitzt dann auf 120 bis 140°.

Die aus α-Naphtol dargestellte Oxynaphtoësäure[1]:

OH CO_2H,

ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 185 bis 186° schmelzen. Ihre Salze sind schwer löslich. Eisenchlorid färbt eine Lösung des Kaliumsalzes grünlichblau.

Die isomere, aus β-Naphtol erhaltene Säure (Schmelzp. 157°) verhält sich ähnlich der vorigen Verbindung. Eisenchlorid ruft in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violette Färbung hervor.

Sie ist sehr unbeständig und zerfällt wieder leicht in β-Naphtol und Kohlensäure.

---

[1]) Eller, Ann. (1869) 152, 277; Schäffer, Ann. (1869) 152, 291; Ber. (1887) 20, 1274.

Eine isomere β-Oxynaphtoësäure:

$$\text{(Naphthalinring mit } OH \text{ und } CO_2H\text{)}$$

wird erhalten, wenn nach D. R.-P. Nr. 50341 Kohlensäure bei einer Temperatur von 200 bis 250° auf β-Naphtolnatrium einwirkt. Sie ist gelb gefärbt und schmilzt bei 216°. Sie ist die einzige in der Technik verwendete Oxynaphtoësäure.

Nigrotinsäure: OH, OH, HOOC, S (Strukturformel),

wird die 1.7-Dioxynaphtalin-6-carbon-3-monosulfosäure genannt, welche entsteht, wenn man nach D. R.-P. Nr. 67000 und 71202 die 2-Oxynaphtalin-3-carbon-6-8-disulfosäure mit Alkalien auf ca. 220° erhitzt.

Sie bildet lange, blassgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Diazoverbindungen liefern mit ihr graue und schwarze Azofarbstoffe.

Nachträge.

Zu Seite 73.

m-Nitranilin wird technisch durch Reduction von *m*-Dinitrobenzol mit Schwefelnatrium und Schwefel dargestellt. Man verwendet auf 1 Mol. Na_2S etwa 3 Mol. S, kocht diese Mischung mit etwas Wasser auf und trägt in dieselbe das Dinitrobenzol ein.

Zu Seite 74.

p-Nitranilin wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Druck rein dargestellt.

Zu Seite 102.

p-Diamidodiphenylamin, welches viel zur Herstellung von substantiven, hauptsächlich tiefblauen und schwarzen Baumwollfarbstoffen benutzt wird, wird durch Reduction des aus *p*-Phenylendiamin und Anilin hergestellten Indamins mit Zinkstaub in der Kälte dargestellt.

Zu Seite 143.

Trijod-*m*-kresol wird nach D. R.-P. Nr. 106504 auch direct aus *m*-Kresol und Jod erhalten.

Zu Seite 146.

Auch Guajacolcamphersäureester werden verwendet.

Guaethol wird technisch nach D. R.-P. Nr. 97012 durch Umkochen der Diazoverbindung von *o*-Phenetidin dargestellt.

Zu Seite 151 und 153.

Nitrophenole (*o*- und *p*-) werden durch Nitriren von Phenol in Benzollösung dargestellt.

Zu Seite 158.

Rhodinal ist eine Auflösung von *p*-Amidophenol in verdünnter Natronlauge, welche als photographischer Entwickler Anwendung findet. Zu demselben Zweck dient auch das Sulfat des

$NH.CH_3$

Methyl-*p*-amidophenols: C_6H_4 ,

OH

welches unter dem Namen Metol in den Handel kommt.

Zu Seite 172 und 173.

β-Naphtoläther wird am besten durch Erhitzen von β-Naphtolnatrium mit alkylschwefelsauren Salzen in concentrirter, wässeriger Lösung unter Druck bei 160 bis 200° dargestellt.

Zu Seite 181.

Zur Darstellung von Pyraminorange dient Nitro-*m*-phenylendiamin.

Zu Seite 182.

Amidodiphenylaminsulfosäure wird durch Reduction von Nitrosodiphenylamin (mit Natriumbisulfit) oder von Nitrodiphenylaminsulfosäure (aus Nitrochlorbenzolsulfosäure und Anilin) dargestellt und dient zur Herstellung von Nerol.

Zu Seite 192.

Technische Darstellung der 1.3.6-Naphtalintrisulfosäure. 230 kg β-naphtalinsulfosaures Natrium werden in 430 kg Schwefelsäure von 40 Proc. SO_3 bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Dann wird langsam bis auf 125° angewärmt

und eine Stunde bei dieser Temperatur, dann noch zehn Stunden bei 160 bis 170° gehalten.

Zu Seite 193.

Bei der Darstellung der *1.3.5-Naphtalintrisulfosäure* nimmt man besser 5 Thle. Schwefelsäuremonohydrat. Die Trisulfosäure lässt sich aus einer concentrirten Lösung der Sulfurirungsmasse aussalzen. Diese Eigenschaft besitzt keine andere Trisulfosäure.

Zu Seite 196.

Je niedriger die Temperatur beim Nitriren gehalten wird, desto mehr *1.7-Nitronaphtalinsulfosäure* entsteht.

Zu Seite 215.

2-Naphtylamin-3-7-disulfosäure F: (S, NH_2, S),

wird nach D. R.-P. Nr. 46711 durch Erhitzen von 2-Naphtol-3-7-disulfosäure dargestellt.

1-Naphtylamin-4-6-8-trisulfosäure. Die Herstellung dieser Säure ist im Engl. Pat. Nr. 515 vom Jahre 1894 beschrieben.

Zu Seite 217.

1-Naphtol-4-monosulfosäure NW wird nach D. R.-P. Nr. 80889 technisch auch so dargestellt, dass man α-Naphtol in alkalischer Lösung mit Phosgen in das Carbonat überführt, dieses mit Schwefelsäure in die Disulfosäure verwandelt und letztere mit Wasser erwärmt.

ALPHABETISCES REGISTER

ZUM

ERSTEN BANDE.

A.

B.

V.

W.

X.

Z.